Ueber das System Tetralin-Isobutylalkohol-Methylalkohol-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde bei der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Hans Lohmeyer
Ingenieur-Chemiker.

Promotion: 26. Juli 1933.

Ueber das System Tetralin - Isobutylalkohol-Methylalkohol - Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde bei der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Hans Lohmeyer
Ingenieur-Chemiker.

Promotion: 26. Juli 1933.

Referent: Prof. Dr. Julius Meyer
Korreferent: Prof. Dr. Biltz

Examen rigorosum: 12. Mai 1933.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Herrn Heinrich Menz in Bremen gewidmet.

Lebenslauf.

Am 5. August 1892 zu Dorsten in Westfalen geboren als Sohn des Pfarrers Heinrich Lohmeyer, besuchte ich die Schule in Vlotho an der Weser und machte an der Oberrealschule in Chemnitz mein Abitur. Ich besuchte die heutige Akademie für Technik in Chemnitz und studierte in Leipzig und Heidelberg.

Nach 5jähriger Kriegsdienstzeit beim Westfälischen Jäger-bataillon Nr. 7 wurde ich als Leutnant der Reserve entlassen. Von 1920 bis 1926 war ich als Chemiker in Eduard Beyers Tintenfabriken, Chemnitz und seit 1926 bis heute in der J. G. Farbenindustrie, Werk Oppau beschäftigt.

Meine Lehrer waren: Bornemann, Freudenberg, Goldberg, Hantzsch, Hein, Trautz, Ziegler, Wiener, Wilke.

Allen meinen Lehrern spreche ich meinen herzlichen Dank aus. Besonders gedenke ich der mannigfaltigen Freundlichkeit des leider verstorbenen Prof. Dr. Walter Herz und danke vor allem Herrn Prof. Dr. Biltz, Herrn Prof. Dr. Julius Meyer und Herrn Prof. Dr. Schaefer.

Hans Lohmeyer.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung: Problem und Ziel der Untersuchung. Einleitende kurze Angaben über die aus den Komponenten Tetralin, Isobutylalkohol, Methylalkohol und Wasser möglichen binären und ternären Gemische; die diesbezüglichen Literaturangaben und Besprechung der für die Untersuchung gewählten Darstellungs- und Berechnungsart.

II. Angaben über den Reinheitsgrad der zu der Untersuchung benutzten Stoffe und über die physikalischen und chemischen Konstanten derselben.

III. Die spezifischen Gewichte und die Brechungswerte
a) der binären Gemische,
b) der ternären Gemische.

IV. Die gegenseitige Löslichkeit der binären und ternären Gemische.

V. Das quaternäre System.

VI. Die Wasserbestimmung im Methylalkohol.

VII. Zusammenfassung.

Die im Text befindlichen Skizzen sind aus räumlichen Gründen zum Teil stark verkleinert worden; sie waren ursprünglich auf Millimeterpapier konstruiert. Bei den in der Form eines Gibb'schen Dreiecks gezeichneten Kurven sind der Klarheit wegen die Seitenkanten fortgelassen und nur markiert worden.

1. Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit soll die gegenseitige Löslichkeit von Tetralin, Isobutylalkohol, Methylalkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und besprochen werden. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, zuerst die Löslichkeit aller möglichen binären und ternären Gemische dieser Komponenten zu untersuchen, um daraus die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten des quaternären Systems ableiten und erläutern zu können.

Die Untersuchungsergebnisse bilden dann die theoretische und experimentelle Grundlage einer einfachen und genauen Wasserbestimmungsmethode (besonders für sehr geringe Wassermengen) in Methylalkohol. Die Klarlegung der Löslichkeitsverhältnisse des quaternären Systems: Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol — Wasser und die Wasserbestimmungsmethode in Methylalkohol bilden das Problem und das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die Komponenten des quaternären Gemisches Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol — Wasser können die folgenden sechs binären Gemische:

1. Tetralin — Wasser
2. Tetralin — Isobutylalkohol
3. Tetralin — Methylalkohol
4. Isobutylalkohol — Methylalkohol
5. Isobutylalkohol — Wasser
6. Methylalkohol — Wasser

und die folgenden vier ternären Gemische:

1. Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol
2. Tetralin — Isobutylalkohol — Wasser
3. Tetralin — Methylalkohol — Wasser
4. Isobutylalkohol — Methylalkohol — Wasser

bilden.

Von diesen zehn Gemischen sind bisher in der Literatur nur zwei behandelt worden; und zwar die binären Gemische:

Methylalkohol — Wasser und
Isobutylalkohol — Wasser.

Der allgemeinen Wichtigkeit wegen ist naturgemäß das erstgenannte System öfters untersucht worden als das letztere.

Das System Methylalkohol — Wasser ist so häufig untersucht, daß sich nähere Ausführungen darüber erübrigen. Hierzu vergleiche man:

Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, 1906, Seite 14
Tammann,
Wiedemanns Annalen Jahrg. 1886, Seite 683.
Hausbrand, Rektifizier- und Destillierapparate.
III. Aufl. Seite 113,
Letzterer gibt auch die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf beim Sieden an; während
Puschin — Alexandra,
Journ. chem. Soc. Jahrg. 1922, Seite 2814

dann noch über das von ihnen aufgestellte Schmelzdiagramm berichten.

Ueber das System Isobutylalkohol — Wasser ist auch verschiedentlich gearbeitet worden. So bestimmte
Alexejew,
Wiedemanns Annalen, Jahrg. 1886, 305

die gegenseitige Löslichkeit und die Entmischungstemperaturen bis zur kritischen Temperatur. (Tabelle siehe bei Börnstein — Landolt II, 754) Weitere Untersuchungen und Bestimmungen wurden ausgeführt von:

Young und Fortey. Die Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit Wasser.
Journ. chem. Soc. Bd. 81 (1902) 717—739;
Zimmermann,
Zeitschrift f. phys. Chemie Bd. 58 (1907) 185;
Konowalow,
Wiedemanns Annalen (1881) 34;
Pierre und Puchot,
Annalen Bd. 163 (1872) 294.

Von den sechs möglichen binären Gemischen sind
Methylalkohol und Wasser,
Methylalkohol und Isobutylalkohol,
Isobutylalkohol und Tetralin
in jedem Verhältnisse miteinander mischbar.

Isobutylalkohol und Wasser mischen sich dagegen nur begrenzt und es bilden sich in einem bestimmten Intervall zwei Flüssigkeitsschichten. Dagegen sind

Tetralin und Methylalkohol

nur bei Temperaturen oberhalb 20° C vollkommen mischbar, während

Tetralin und Wasser

nicht mischbar sind.

Die Löslichkeitsverhältnisse und die Eigenschaften der vier ternären Gemische werden durch diejenigen der darin enthaltenen binären Gemische bestimmt. Von den vier ternären Gemischen verdient das System

Methylalkohol — Isobutylalkohol — Wasser

wegen seiner eigentümlichen Löslichkeitsverhältnisse besonders hervorgehoben zu werden.

Um Unklarheiten in der Beschreibung der Untersuchungen zu vermeiden, muß noch einiges über die gewählte Darstellungs- und Rechnungsart der vorliegenden Untersuchung gesagt werden. Da es sich um Flüssigkeiten handelt, liegt es nahe, nach Volumenprozenten zu rechnen. Dieses ist natürlich möglich; es hat jedoch Nachteile, die leicht zu Unrichtigkeiten führen können, da bekanntlich beim Zusammengießen von Flüssigkeiten eine Volumenänderung stattfindet, und zwar meistens eine Kontraktion. Dadurch können Differenzen von mehr als zwei Prozent auftreten, wie leicht aus den spezifischen Gewichten zu errechnen ist.

Es empfiehlt sich daher, mit Gewichtsprozenten zu arbeiten, da hierdurch eine eindeutige Darstellungsform ermöglicht wird. Die Volumenprozente sind dann leicht zu errechnen.

2. Angaben über den Reinheitsgrad der zu dieser Untersuchung benutzten Stoffe und über die physikalischen und chemischen Konstanten derselben.

Die zu der vorliegenden Untersuchung verwendeten Stoffe waren in unten beschriebener Weise gewonnen und gereinigt worden. Sie hatten dann folgende Konstanten:

1. Methylalkohol, „Kahlbaum"; chem. rein, wurde sechs Stunden über durch Jod aktiviertes Magnesium am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und danach zweimal unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert; die Fraktion 64,5°—65,0° C wurde verwendet.

Spez. Gewicht: $d 20°/20° = 0,7910$
Brechungsindex: n_D 17,5° = 1,3298
Elementaranalyse: 12,62% H; 37,40% C

Aus der Formel für Methylalkohol CH_3OH errechnet sich folgende prozentuale Zusammensetzung:

12,58% H; 37,46% C; 49,96% O

2. Isobutylalkohol, „Merk"; chem. rein, wurde mit Kalziumcarbid unter Durchleitung eines getrockneten Stickstoffstroms erhitzt, bis Acetylen mit Ilosvays'schem Reagenz nicht mehr nachzuweisen war. Danach wurde zweimal unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert; die Fraktion 106,0°—106,5° C wurde verwendet.

Spez. Gewicht: $d 20°/20° = 0,8024$
Brechungsindex: n_D 17,5° = 1,3932
Elementaranalyse: 13,59% H; 64,60% C

Aus der Formel für primären Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2OH = C_4H_9OH$ errechnet sich folgende prozentuale Zusammensetzung:

13,61% H; 64,79% C; 21,60% O

3. Tetralin. Reines Tetralin war nicht zu erhalten. Es wurde daher ein „technisch reines" Produkt mehrfach destilliert

und die Fraktion 204°—206° C mit metallischem Natrium getrocknet und unter Feuchtigkeitsabschluß nochmals destilliert. Zur Untersuchung wurde dann die Fraktion 205°—206° C verwendet.

Spez. Gewicht: d20°/20° = 0,9705
Brechungsindex: nD 17,5° = 1,5441
Elementaranalyse: 9,04 % H; 90,69 % C

Aus der Formel:

$C_{10}H_{12}$ errechnet sich folgende prozentuale Zusammensetzung:
9,16 % H; 90,84 % C

3. Die spezifischen Gewichte und die Brechungswerte der binären und ternären Gemische.

Da es für die vorliegende Untersuchung ein Haupterfordernis ist, die prozentuale Zusammensetzung aller Flüssigkeitsgemische — und besonders die der zusammengehörigen Flüssigkeitspaare bei den sich entmischenden Flüssigkeiten — zu kennen, ist es notwendig, die spezifischen Gewichte und Brechungswerte aller der Gemische zu kennen, die sich aus den vier Komponenten bilden können. Aus diesem Grunde werden in Folgendem die spezifischen Gewichte und Brechungswerte für alle binären und ternären Gemische — soweit sie nicht schon in der Literatur veröffentlicht waren — bestimmt und kurvenmäßig dargestellt.

a) Die spezifischen Gewichte und Brechungswerte der binären Gemische.

Zum Teil sind diese schon früher bestimmt worden. Es wurde, soweit sie bereits vorhanden waren, auf diese zurückgegriffen. So sind die spezifischen Gewichte für Methylalkohol — Wasser der bekannten Tabelle von Dittmar und Fawsitt entnommen.

Diejenigen der übrigen Gemische wurden neu bestimmt; und zwar durch Wägung in einem 2 ccm fassenden Pyknometer, welches durch einen evakuierten Hohlmantel gegen die Außentemperatur geschützt war. Die Bestimmung erfolgte bei 20° C und wurde bezogen auf Wasser von 20° C. Die gefundenen und die der Literatur entnommenen Werte sind in den Tabellen 1 bis 5 enthalten.

Die spezifischen Gewichte von Isobutylalkohol sind zwar zum Teil schon früher bestimmt worden; und zwar von Doroshewski, Traube und Duclaux. Doroshewski gibt sie für D 15°/4°, Traube für D 20°/4° und Duclaux für D 15°/15° an. Die Werte sind angegeben im Börnstein — Landolt, V. Auflage (1912) Seite 306 und 307. Da für die vorliegende Arbeit vergleichbare Zahlen notwendig sind, wurden die

spezifischen Gewichte für Isobutylalkohol — Wasser nicht der Literatur entnommen, sondern neu bestimmt; und zwar D 20°/20°.

Da Tetralin und Wasser gegenseitig praktisch unlöslich sind, erübrigte sich hierfür die Bestimmung der spezifischen Gewichte.

Die graphische Darstellung I gibt die spezifischen Gewichte als Kurven wieder. Diese sind zum Teil nach oben etwas gekrümmt; die Gemische zeigen also ein höheres spezifisches Gewicht, als sich durch lineare Interpolation ergeben würde; es hat also Kontraktion stattgefunden.

In der Tabelle 1 von Dittmar und Fawsitt ist das spezifische Gewicht von Methylalkohol mit D 20°/20° = 0,7903 angegeben. Ich fand bei dem für diese Untersuchung verwendeten Methylalkohol D 20°/20° = 0,7910. Welches der richtige Zahlenwert ist, wurde nicht untersucht. Auch der Brechungsindex zeigt eine ganz geringe Abweichung von der Angabe in den Wagner'schen Tabellen: nD 17,5° = 1,3298 statt 1,3297.

Schon Wagner schreibt aber in seinem Tabellenwerk, „daß die zur Zeit einzig bestehende, übrigens nicht ganz zuverlässige, spezifische Gewichtstabelle von Dittmar und Fawsitt der Nachprüfung bedürfe". Nach einer nur im Börnstein — Landolt veröffentlichten Mitteilung der J.G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen—Oppau gibt diese — (Börnstein — Landolt V. Auflage, 2. Erg. Bd. Seite 287) — als richtigen Wert an: D 15°/4° = 0,7952.

In den Tabellen 1 bis 5 sind neben den Werten für die spezifischen Gewichte diejenigen für die Lichtbrechung angegeben. Die Brechungswerte für Methylalkohol — Wasser wurden den Wagnerschen Tabellen entnommen. Die dort angegebenen Werte des Eintauchrefraktometers wurden umgerechnet in die nD-Werte des Abbe'schen Refraktometers; und die dort verzeichneten g/100 ccm Lösung in Gewichtsprozente. Für die übrigen Gemische wurden die Brechungswerte mit dem Abbeschen Refraktometer bestimmt; und zwar bei 17,5° C um vergleichbare Zahlen zu erhalten.

Die Zahlenwerte für die Lichtbrechung sind in der graphischen Darstellung II kurvenmäßig wiedergegeben.

Tabelle 1.

Methylalkohol - Wasser.

Methylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100	—	0,7903	1,3297
90	10	0,8188	1,3348
80	20	0,8454	1,3386
70	30	0,8700	1,3413
60	40	0,8930	1,3428
50	50	0,9140	1,3433
40	60	0,9328	1,3427
30	70	0,9498	1,3410
20	80	0,9649	1,3383
10	90	0,9798	1,3356
—	100	0,9963	1,3332

Die vorstehenden spezifischen Gewichte sind der Tabelle von Dittmar und Fawsitt entnommen und auf D 20°/20° umgerechnet (Börnstein — Landolt, 5. Aufl. II. Ergänzungsband, Seite 287.)

Die vorstehenden Brechungswerte wurden den Wagnerschen Tabellen entnommen. Dort sind sie in Skalenteilen des Eintauchrefraktometers bei 17,5° C angegeben; sie wurden auf die nD 17,5°-Werte umgerechnet, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Dieses ist notwendig, da für die Gemische aus Tetralin und Isobutylalkohol der Meßbereich des Eintauchrefraktometers nicht ausreicht.

Tabelle 2.

Methylalkohol - Isobutylalkohol

Methylalkohol Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100	—,—	0,7910	1,3298
75,05	24,95	0,7964	1,3460
49,74	50,26	0,8008	1,3632
25,43	74,57	0,8017	1,3796
—,—	100	0,8024	1,3963

Tabelle 3.

Methylalkohol-Tetralin.

Methylalkohol Gew. %	Tetralin Gew. %	spez. Gewichte D. 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100	—,—	0,7910	1,3298
75,28	24,72	0,8287	1,3763
50,16	49,84	0,8748	entmischen
21,30	78,70	0,9254	sich *)
—,—	100	0,9705	1,5441

*) Diese beiden Gemische sind bei 20° C vollkommen und klar gemischt; die spezifischen Gewichte waren also zu bestimmen. Dagegen ist der Brechungsindex bei 17,5° C nicht bestimmbar, da sich diese beiden Gemische wenig unterhalb von 20° C entmischen und sich in zwei Flüssigkeitsschichten trennen.

Tabelle 4.

Isobutylalkohol-Tetralin.

Isobutylalkohol Gew. %	Tetralin Gew. %	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100	—,—	0,8024	1,3963
75,46	24,54	0,8385	1,4285
50,76	49,24	0,8791	1,4632
21,53	78,47	0,9267	1,5076
—,—	100	0,9705	1,5441

Tabelle 5.

Isobutylalkohol-Wasser.

Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	spez. Gewichte D. 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100	—,—	0,8024	1,3963
91,24	8,76	0,8249	1,3942
82,16	17,84	0,8454	1,3915
7,96	92,04	0,9851	1,3403
—,—	100	0,9963	1,3332

b) Die spezifischen Gewichte und Brechungswerte der ternären Gemische.

Das Dreistoffgemisch:

Tetralin — Methylalkohol — Isobutylalkohol

ist mit Ausnahme von den Mischungen mit sehr hohem Methylalkoholgehalt in jedem Verhältnisse mischbar; und auch die Mischungen mit sehr hohem Methylalkoholgehalte sind vollkommen mischbar oberhalb von cirka 20° C.

Es wurden die spezifischen Gewichte von drei Mischungsreihen bestimmt, und zwar von:

Tetralin mit einem Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 1:3
Tetralin mit einem Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 1:1
Tetralin mit einem Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 3:1

Die gefundenen Werte sind in den Tabellen 9,10 und 11 wiedergegeben.

Da

Tetralin — wasserhaltiger Methylalkohol und

Tetralin — wasserhaltiger Isobutylalkohol

gegenseitig fast unlöslich sind, erübrigte sich für diese Gemische die Bestimmung der spezifischen Gewichte bis auf diejenigen mit sehr hohem Methylalkohol- bezw. Isobutylalkohol-Gehalt. Einige Bestimmungen der spezifischen Gewichte von Mischungen mit solch hohen Alkoholgehalten sind in den Tabellen 12 und 13 wiedergegeben.

Von allen ternären Gemischen ist das Gemisch

Methylalkohol — Isobutylalkohol — Wasser

das bemerkenswerteste, da sich bei diesem Dreistoffgemisch ein charakteristisches Entmischungsgebiet vorfindet, welches weiter unten noch ausführlicher besprochen wird. Von diesem Dreistoffgemisch wurden drei Mischungsreihen hergestellt und deren spezifische Gewichte bestimmt; und zwar von:

Wasser mit einem Methyl-Isobutylalkoholgemisch 1:3
Wasser mit einem Methyl-Isobutylalkoholgemisch 1:1
Wasser mit einem Methyl-Isobutylalkoholgemisch 3:1

Die gefundenen Zahlenwerte sind in den Tabellen 6, 7 und 8 wiedergegeben.

Tabelle 6.

Wasser-(Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 75,05/24,95).

Wasser	M.-J.-Gemisch 75,05/24,95	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
Gew. %	Gew. %		
100,00	—,—	0,9963	1,3332
87,46	12,54	0,9778	1,3392
64,52	35,48	0,9409	1,3481
48,69	51,31	0,9116	1,3518
27,90	72,10	0,8631	1,3522
10,26	89,74	0,8226	1,3491
—,—	100,00	0,7964	1,3460

Tabelle 7.

Wasser-(Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 49,74/50,26).

Wasser	M.-J.-Gemisch 49,74/50,26	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
Gew. %	Gew. %		
100,00	—,—	0,9963	1,3332
85,63	14,37	0,9741	1,3418
57,84	42,16	0,9298	1,3559
30,11	69,89	0,8716	1,3641
11,37	88,63	0,8281	1,3658
—,—	100,00	0,8008	1,3632

Tabelle 8.

Wasser-(Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 25,43/74,57).

Wasser	M.-J.-Gemisch 25,43/74,57	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
Gew. %	Gew. %		
100,00	—,—	0,9963	1,3332
88,47	11,53	0,9778	1,3419
86,80	13,20	entmischt sich	
51,36	48,64	entmischt sich	
45,62	54,38	0,9071	1,3687
18,59	81,41	0,8452	1,3774
—,—	100,00	0,8017	1,3796

Tabelle 9.

Tetralin-(Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 75,05/24,95).

Tetralin Gew. %	M.-J.-Gemisch 75,05/24,95 Gew. %	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100,00	—,—	0,9705	1,5441
75,36	24,64	0,9203	1,4902
52,95	47,05	0,8812	1,4435
22,88	77,12	0,8303	1,3858
—,—	100,00	0,7964	1,3460

Tabelle 10.

Tetralin-(Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 49,74/50,26).

Tetralin Gew. %	M.-J.-Gemisch 49,74/50,26 Gew. %	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100,00	—,—	0,9705	1,5441
60,03	39,97	0,8938	1,4653
41,76	58,24	0,8647	1,4320
17,31	82,63	0,8246	1,3898
—,—	100,00	0,8008	1,3632

Tabelle 11.

Tetralin-(Methyl-Isobutylalkohol-Gemisch 25,43/74,57).

Tetralin Gew. %	M.-J.-Gemisch 25,43/74,57 Gew. %	spez. Gewichte D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
100,00	—,—	0,9705	1,5441
70,70	29,30	0,9138	1,4888
45,27	54,73	0,8712	1,4476
23,59	76,41	0,8356	1,4130
—,—	100,00	0,8017	1,3796

Tabelle 12.

Tetralin = Methalalkohol = Wasser.

Tetralin Gew. %	Methanol Gew. %	Wasser Gew. %	spez. Gew. D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
4,98	79,74	15,28	0,8412	1,3493
9,63	86,46	3,99	0,8175	1,3528
18,24	78,37	3,39	0,8268	1,3696

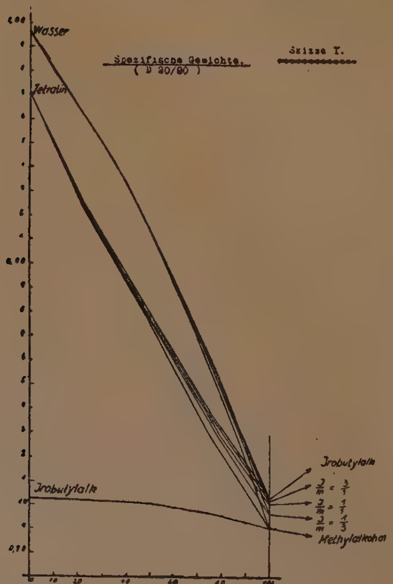
Tabelle 13.

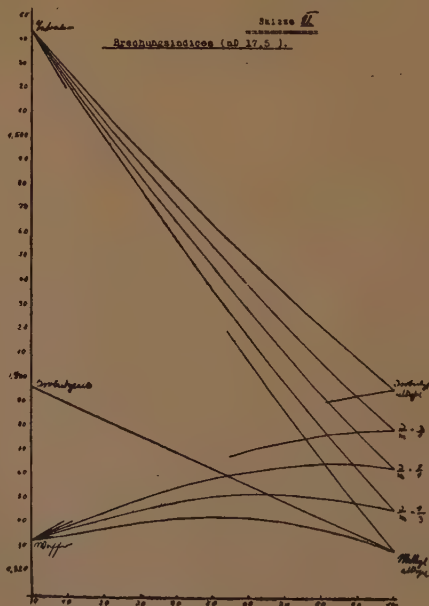
Tetralin = Isobutalalkohol = Wasser

Tetralin Gew. %	Isobut. Gew. %	Wasser Gew. %	spez. Gew. D 20°/20°	Brechungsindex nD 17,5°
7,28	81,76	10,96	0,8372	1,4083
21,06	70,45	8,49	0,8479	1,4268
29,74	56,15	4,11	0,8713	1,4506

In den Tabellen 6 bis 13 sind neben den Werten für die spezifischen Gewichte diejenigen für die Lichtbrechung angegeben. Auch diese Bestimmungen wurden mit dem Abbe'schen Refraktometer bei 17,5° C ausgeführt.

Die spezifischen Gewichte und die Brechungswerte der Tabellen 6 bis 13 sind gemeinsam mit den Werten der binären Gemische in den Skizzen I und II als Kurven wiedergegeben.

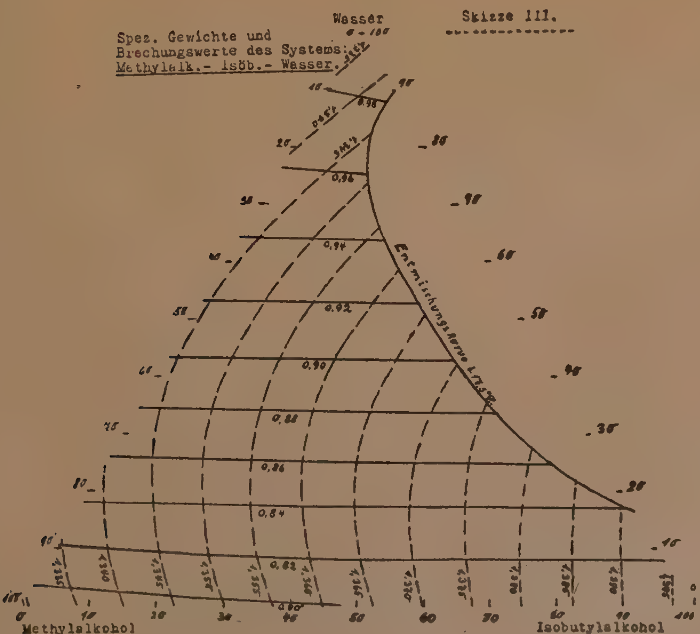




Aus den auf den vorhergehenden Seiten befindlichen Tabellen und graphischen Darstellungen der spezifischen Gewichte und der Brechungswerte der verschiedenen Mischungen wurden die Skizzen III bis VI konstruiert, welche die Werte der spezifischen Gewichte und der Brechung für jedes ternäre Mischungssystem vereinigt in einem Gibbs'schen Dreieck graphisch wiedergeben. Aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich, daß durch das spezifische Gewicht und den Brechungsindex ein jedes der ternären Gemische eindeutig bestimmt ist. Diese Feststellung ist wichtig, da sich hieraus die Möglichkeit ergibt, bei den sich entmischenden Flüssigkeiten die prozentuale Zusammensetzung jeder Flüssigkeitsschicht zu bestimmen, beziehungsweise aus der graphischen Darstellung abzulesen. Das gilt besonders für das Dreistoffsystem

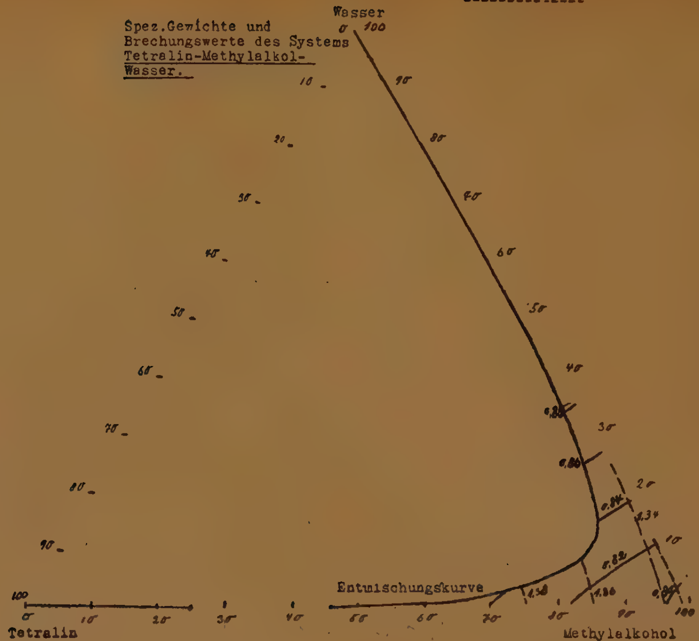
Methylalkohol — Isobutylalkohol — Wasser

Die Bestimmung der Zusammensetzung aus den beiden genannten Konstanten ist für dieses Mischungssystem besonders genau, da sich die Kurven der spezifischen Gewichte und die Kurven der Brechungswerte in einem Winkel schneiden, der sich dem von 90° stark nähert. Die in den Skizzen eingezeichneten Entmischungskurven von 17,5° C werden weiter unten erläutert.



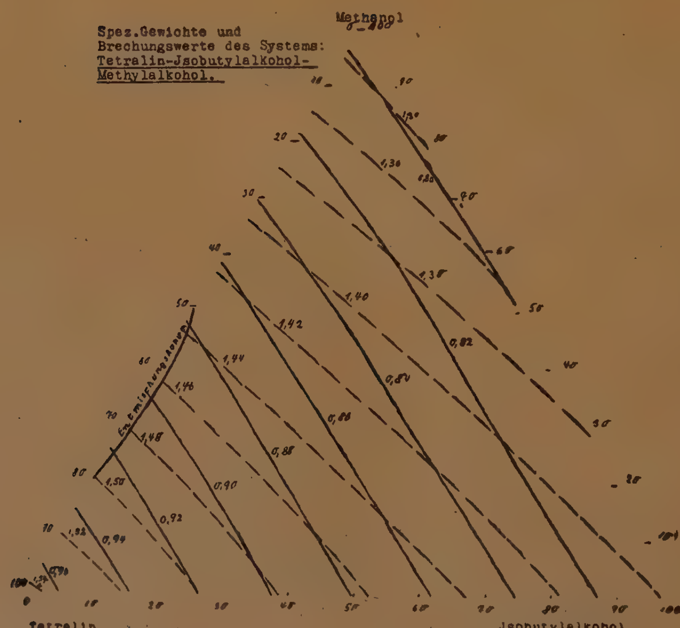
Skizze IV.

Spez.Gewichte und Brechungswerte des Systems Tetralin-Methylalkol-Wasser.



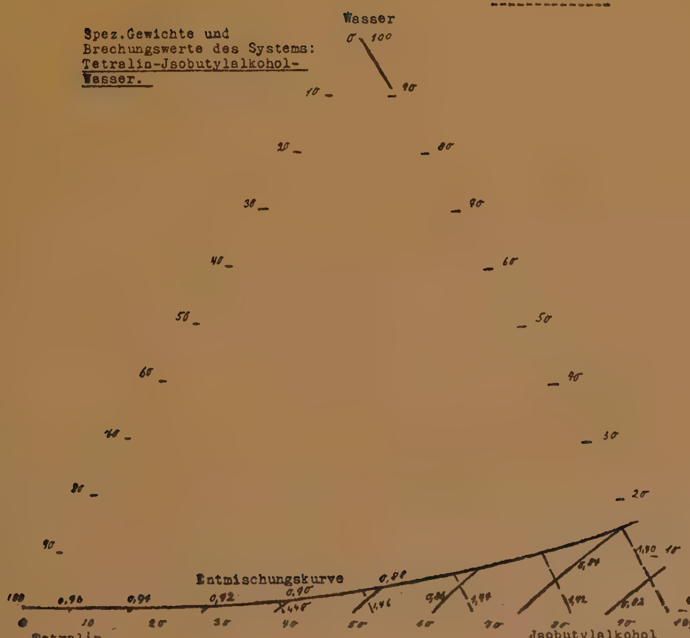
Skizze V.

Spez.Gewichte und Brechungswerte des Systems: Tetralin-Jsobutylalkohol-Methylalkohol.



Skizze VI.

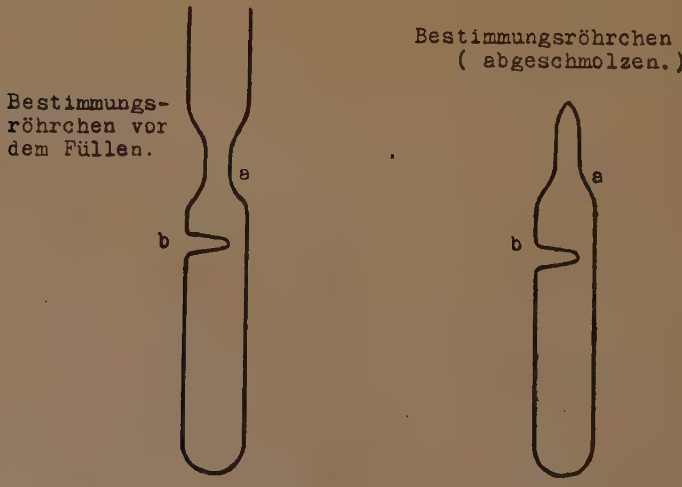
Spez.Gewichte und Brechungswerte des Systems: Tetralin-Jsobutylalkohol-Wasser.



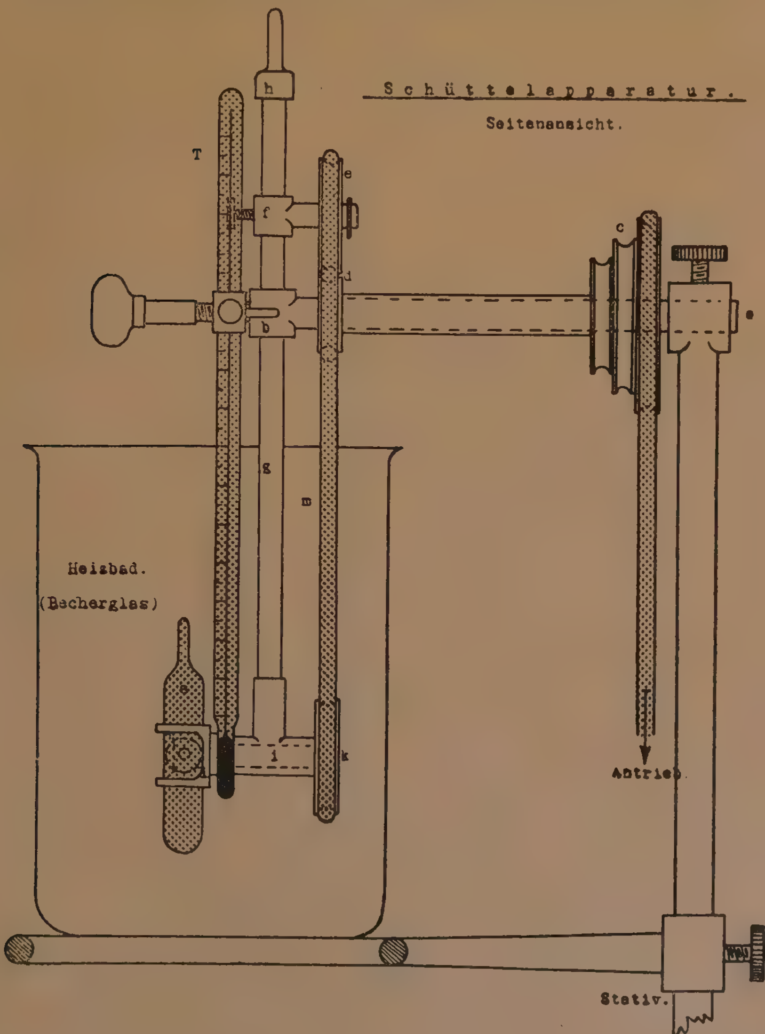
4. Die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten der binären und ternären Gemische.

Um die gegenseitige Löslichkeit der vier Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, wurden die „Entmischungskurven" der aus diesen Komponenten möglichen binären und ternären Gemische bestimmt. Dieses geschah auf folgende allgemein übliche Art:

Die Flüssigkeiten wurden in geeigneten Verhältnissen eingewogen, die Mischung erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgt war und danach sehr langsam abgekühlt. Es wurde die Temperatur festgestellt, bei welcher sich die ganze Flüssigkeit plötzlich trübte (Trübungspunkt). Die Bestimmung geschah mit einem für diese Arbeit speziell konstruierten Schüttelapparate — der weiter unten näher beschrieben ist — in einem Thermostaten. Die Mischungen wurden in einem Glasröhrchen von nicht zu großer Glasdicke eingeschmolzen, um Verluste durch Verdampfung zu vermeiden. Eine geringe Glasdicke ist wichtig, um einen gleichmäßigen Temperaturausgleich zwischen der Flüssigkeitsmischung in dem Glasröhrchen und der Heizflüssigkeit des Thermostaten zu gewährleisten. Die Glasdicke ist jedoch so zu wählen, daß der bei der Erwärmung entstehende Druck von dem Glasröhrchen ausgehalten wird. Diese Einschmelzröhrchen faßten etwa 3 bis 4 ccm und hatten folgende Form und Abmessungen:

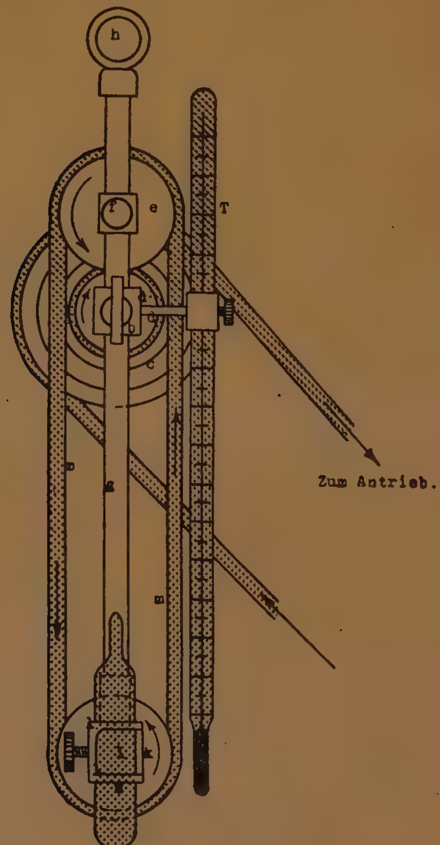


In die Röhrchen war eine Nase b in das Innere hineingedrückt worden, um daran die zum Einfüllen benützte Pipette abstreichen zu können. Hierdurch wird eine Verschmutzung der Röhrchenverengerung a verhindert, was sonst leicht eintreten könnte und dann eine Ungenauigkeit der Bestimmung veranlassen würde. Bei a wurde dann das Röhrchen abgeschmolzen. Die in dem Röhrchen befindliche Luft war vor dem Einfüllen der Flüssigkeitsgemische durch getrockneten Stickstoff verdrängt worden, um eine Entzündung des Gemisches beim Zuschmelzen des Röhrchens zu vermeiden. Diese Luftverdrängung durch getrock-



neten Stickstoff ist sehr wichtig, da sich sonst die Dämpfe der Flüssigkeitsgemische an der beim Abschmelzen glühend werdenden Glaswand entzünden und ein, wenn auch kleines Flämmchen, zurückschlagen würde. Das durch diese Verbrennung gebildete Wasser beeinflußt den Trübungspunkt stark. Es können dadurch Fehler in der Bestimmung des Trübungspunktes von 1° C und mehr entstehen.

Der Schüttelapparat war so konstruiert worden (siehe auch beistehende Zeichnung), daß die zur Bestimmung des Trübungspunktes verwendeten Glasröhrchen sich während des Ganges der Apparatur leicht und bequem auswechseln ließen. Die Auswechslung der Bestimmungsröhrchen geschieht durch einfaches



Schüttelapparatur.

Vorderansicht.

Hochziehen des gesamten, in der Führungsbüchse b auf und ab schiebbaren Schüttelwerkes hgi.

Der Gang der Apparatur ist folgender:

Die Antriebsrolle c, die mit dem Triebrade d auf einem gemeinsamen Rohre befestigt sind, läuft auf der Achse a. Diese Achse a ist an der Antriebsseite an einem Stative befestigt und trägt an der anderen Seite die Führungsbuchse b. In dieser Führungsbuchse ist die Schubstange g senkrecht auf und ab verschiebbar und kann durch Stellschraube in jeder Stellung festgehalten werden. Die Schubstange g ist an ihrem oberen Ende mit einem Handgriffe h zum bequemen Hochziehen versehen und trägt an ihrem unteren Ende das Lager j für eine Achse, auf welcher an der einen Seite die Schnurscheibe k und an der anderen Seite die Halteklammern für die Bestimmungsröhrchen befestigt sind. An dem oberen Teile der Schubstange ist außerdem dicht unter dem Handgriffe h auf der Achse f noch eine lose Schnurscheibe e angebracht von dem gleichen Durchmesser wie die Schnurscheibe k. Um k und e ist eine Schnur m gelegt. (Gummischnur oder für Temperaturen über 100° C eine Hanfschnur oder Spiralfeder.)

Die Wirkungsweise ist dann folgende:

Das Antriebsrad c wird mittels eines kleinen Wasser- oder Elektromotors in Drehung versetzt und damit auch das Triebrad d. Dieses Triebrad d ist mit einem Gummiringe versehen und überträgt durch Reibung seine Drehbewegung auf die lose Rolle e, welche ihrerseits durch die Triebschnur m die Schnurscheibe k und damit auch die Bestimmungsröhrchen in Drehung versetzt. Bei hochgezogenem Schüttelwerk läuft das Triebrad d ruhig weiter, während das Schüttelwerk in Ruhe bleibt. An der Führungsbuchse b ist noch das Thermometer T mittels einer Haltevorrichtung befestigt. Als Thermostat wurde ein 3-Liter-Becherglas, oder ein durchsichtiges Weinholdsches Gefäß verwendet.

a) Die Entmischungskurven des Systems:

Methylalkohol — Isobutylalkohol — Wasser

Um den Verlauf der Entmischungskurven dieses Dreistoffgemisches festzulegen, wurden die Trübungspunkte der Gemische von:

1. Isobutylalkohol mit Wasser,
2. Isobutylalkohol mit einem Wassergemisch, welches 8,18% Methylalkohol enthält,
3. Isobutylalkohol mit einem Wassergemisch, welches 14,17% Methylalkohol enthält,

4. Isobutylalkohol mit einem Wassergemisch, welches 18,07% Methylalkohol enthält,
5. Isobutylalkohol mit einem Wassergemisch, welches 26,98% Methylalkohol enthält,

bestimmt. Die gefundenen Werte sind in den Tabellen 14 bis 18 enthalten und in der Skizze VII graphisch wiedergegeben. Die für Isobutylalkohol — Wasser gefundenen Werte stimmen fast genau mit den von Alexejew angegebenen überein, wie aus der Gegenüberstellung der gefundenen Werte und derjenigen von Alexjew angegebenen in Tabelle 19 hervorgeht. Die kritische Lösungstemperatur wurde jedoch etwas höher gefunden; und zwar 132,0° C statt 131,5° C. Der Punkt der kritischen Lösungstemperatur liegt jedoch an der gleichen Stelle.

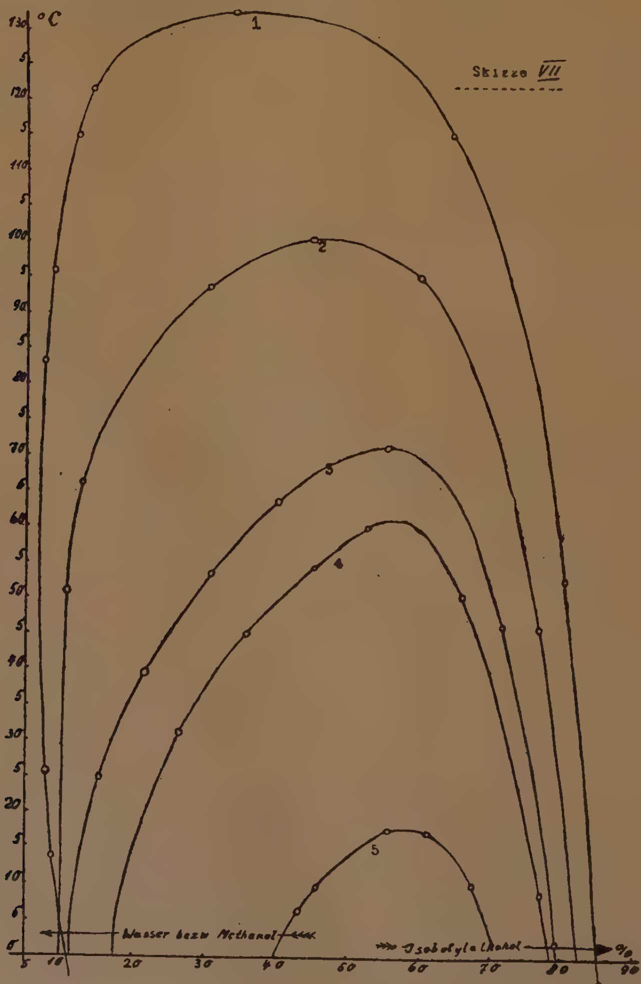


Tabelle 14.

Löslichkeit von Isobutylalkohol — Wasser.

Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Mischungstemperatur (Trübungspunkt) Unterer °C	Oberer °C
7,83	92,17	25,65	83,5
8,88	91,12	13,80	95,9
12,55	87,45	— 7,80	115,1
14,22	85,78	ca. — 20,50	121,6
33,90	64,10	—,—	131,8
64,55	35,45	—,—	114,8
80,25	19,75	—,—	52,8
85,38	14,62	—,—	— 3,5

Tabelle 15.

Löslichkeit von Isobutylalkohol - methanolhaltiges Wasser
(Wasser mit 8,18 Gew. % Methanol.)

Isobutyl alkohol Gew. %	Wasser mit 8,18 Gew. % Methanol Gew. %	Mischungstemperatur (Trübungspunkt) °C
9,16	90,84	bei —16° C noch nicht entmischt; wird fest.
10,69	89,31	51,05
12,59	87,41	66,60
30,54	69,46	93,40
44,95	55,05	100,30
60,31	39,69	95,20
76,58	23,42	46,00
83,96	16,04	ca. —8,50

Tabelle 16.

Löslichkeit von
Isobutylalkohol-methanolhaltiges Wasser
(Wasser mit 14,17 Gew. % Methanol).

Isobutylalkohol Gew. %	Wasser mit 14,17 Gew. % Methanol Gew. %	Mischungstemperatur (Trübungspunkt) °C
15,36	84,64	24,75
21,60	78,40	39,35
30,80	69,20	53,15
40,35	59,65	63,65
55,36	44,64	71,10
71,26	28,74	46,00
79,57	20,43	1,60

Tabelle 17.

Löslichkeit von
Isobutylalkohol-methanolhaltiges Wasser
(Wasser mit 18,07 Gew. % Methanol).

Isobutyl-alkohol Gew. %	Wasser mit 18,07 Gew. % Methanol Gew. %	Mischungstemperatur (Trübungspunkt) °C
26,21	73,79	31,05
35,59	64,41	43,95
45,32	54,68	54,55
55,42	44,58	59,90
65,92	34,08	50,35
76,83	23,17	8,70

Tabelle 18.

Löslichkeit von
Isobutylalkohol-methanolhaltiges Wasser
(Wasser mit 26,98 Gew. % Methanol).

Isobutyl-alkohol Gew. %	Wasser mit 26,98 Gew. % Methanol Gew. %	Mischungstemperatur (Trübungspunkt) °C
43,05	56,95	6,30
45,67	54,33	9,70
55,78	44,22	17,70
60,96	39,04	17,40
67,30	32,70	10,30

Tabelle 19.

Löslichkeit von Isobutylalkohol — Wasser.

Nach Alexejew, Wiedemanns Annalen 28, 305, 1886.
(Börnstein — Landolt, 1912, V. Auflage, Seite 591.)

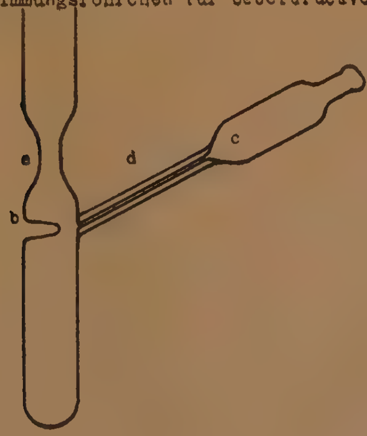
Temperatur	Isobutylalkohol (Rest: Wasser)			
	Bestimmungen von Alexjew.		vom Verfasser gefundene Werte. Aus der Skizze 7 extrapoliert.	
C	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
105	—,—	69,1	10,2	69,3
110	—,—	67,2	11,0	67,0
115	12,1	65,0	12,5	64,5
120	13,7	61,8	13,7	61,5
125	16,9	57,3	16,7	57,0
130	25,6	50,1	24,5	49,5
O.K.T. 131,5	35,0		ca. 35 % b. 132° C.	

Die Mischung besteht an diesem Punkte aus cirka 35% Isobutylalkohol und 65% Wasser. Der Unterschied des Temperaturwertes um cirka 0,5 C° scheint — wenn er nicht in der ganz reinen Beschaffenheit des Isobutylalkohols seinen Grund haben sollte — darin zu suchen zu sein, daß unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet wurde. Bei der Bestimmung spielt der über der Mischung befindliche Luftraum in dem zugeschmolzenen Glasröhrchen eine erhebliche Rolle, da, je größer dieser Luftraum ist, ein desto größerer Verdampfungsverlust eintritt. Außerdem scheint der Druck, unter dem die Flüssigkeiten während der Bestimmung stehen, eine — wenn auch geringere — Rolle zu spielen. Denn es wurden, wenn das Bestimmungsröhrchen nach dem Einfüllen des Flüssigkeitsgemisches mit einem Ueberdruck von cirka 2 bis 3 Atm. versehen und dann zugeschmolzen wurde, Erhöhungen der Trübungspunkte von mehr als 0,5° C beobachtet.

Der Ueberdruck wurde in den Bestimmungsröhrchen auf folgende Weise hergestellt:

An das Glasröhrchen (siehe Skizze) wurde seitlich eine oben erweiterte Kapillare angeschmolzen. Nun wurde das Röhrchen wie gewöhnlich gefüllt und bei a abgeschmolzen. Dann wurden in den erweiterten Teil c der Kapillare einige grobe Stückchen Wood'sches Metall getan und mit cirka 2—3 Atm.

Bestimmungsröhrchen fur Ueberdruckversuche.



Druck Druckluft aufgepreßt. Nun wurde c erwärmt bis zum Schmelzen der Metallegierung. Durch geringe Druckerhöhung wurde das geschmolzene Metall in die Kapillare d gedrückt und erkalten lassen. Da die Kapillare nunmehr luftdicht abgeschlossen war, konnte sie leicht bei d abgeschmolzen werden.

Wie aus der graphischen Darstellung der Skizze VII hervorgeht, zeigt die Löslichkeitskurve für Isobutylalkohol — Wasser an dem Zweige, welcher die wasserreichen Gemische darstellt — in der Skizze auf der linken Seite —, bei niedriger Temperatur eine sich wieder zurückbiegende Form. Dies bedeutet, daß bei niedriger werdender Temperatur die Gemische wieder isobutylalkoholreicher werden. Die diesem Kurventeil entsprechenden Wasser-Isobutylalkohol-Gemische sind diejenigen, welche einen Wassergehalt von cirka 86 bis 93% aufweisen. Diese Gemische haben zwei Trübungspunkte, einen unteren und einen oberen. In dem Temperaturintervall, welches zwischen diesen unteren und oberen Trübungspunkten liegt, sind die Gemische trübe (sie entmischen sich). Unterhalb des unteren Trübungspunktes und oberhalb des oberen Trübungspunktes sind sie klar löslich.

Hierdurch entsteht folgender eigenartiger Fall:

Bei allen sich entmischenden Flüssigkeitsgemischen der in dieser Arbeit behandelten Komponenten tritt ein für die jeweilige Temperatur als Gleichgewicht zu betrachtender Zustand der Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten ein. Diese zusammengehörigen Flüssigkeitspaare lagern sich nach ihren spezifischen Gewichten, trennen sich scharf von einander und sind für die jeweilige Temperatur gegenseitig gesättigt. Die geringste Temperaturerniedrigung bewirkt eine Trübung beider Flüssigkeitsschichten, da sie ja sonst für die niedrigere Temperatur übersättigt sein müßten. Dies ist aber bei Flüssigkeiten noch nie beobachtet worden. Diese Trübung beider Flüssigkeitsschichten zeigt an — was auch sonst für gewöhnlich der Fall ist —, daß die gegenseitige Löslichkeit mit niederer Temperatur ab und mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses Sich-Trüben beider Flüssigkeitsschichten ist aber bei den sich entmischenden Flüssigkeitsgemischen von Isobutylalkohol und Wasser — und auch von Isobutylalkohol und Wasser mit geringem Methylalkoholgehalte — bei Temperaturen unter cirka 55° C nicht der Fall. Hier trübt sich bei Temperaturerniedrigung nur die obere — isobutylalkoholreichere — Schicht, während die untere — wasserreiche — klar bleibt. Bei Temperaturerhöhung ist es umgekehrt: Die untere Schicht trübt sich und die obere bleibt klar. Diese Erscheinung ist nach dem Verlaufe der Löslichkeits-

kurve verständlich und auch aus einem Zahlenbeispiele leicht ersichtlich:

Aus der graphischen Darstellung (Skizze VII) sind folgende Werte zu entnehmen: Die gesättigten Flüssigkeitsschichten sind

bei ° C	untere Schicht	obere Schicht
20°	Wasser mit cirka 8% Isobutylalkohol	Isobutylalkohol mit ca. 15,75% Wasser
10°	Wasser mit cirka 10% Isobutylalkohol	Isobutylalkohol mit 15,5% Wasser
25°	Wasser mit cirka 7,5% Isobutylalkohol	Isobutylalkohol mit ca. 16% Wasser.

Eine bei 20° C sich entmischte Wasser-Isobutylalkohol-Mischung enthält

in der unteren Schicht: Wasser mit 8% Isobutylalkohol,

in der oberen Schicht: Isobutylalkohol mit 15,75% Wasser.

Bei Abkühlung scheidet — ohne Umschütteln der Flüssigkeiten — auf 10° C die obere Isobutylalkoholschicht solange Wasser mit 10% Isobutylalkohol aus, bis sie nur noch aus Isobutylalkohol mit 15,5% (statt vorher 15,75%) Wasser besteht. (Bei längerem Stehen vermischt sich natürlich das 10% Isobutylalkohol enthaltende Wasser mit der unteren nur 8% Isobutylalkohol enthaltenden Wasserschicht.)

Bei Erwärmung auf 25° C scheidet die untere Wasserschicht solange 16% Wasser enthaltenden Isobutylalkohol aus, bis sie nur noch aus Wasser mit 7,5% (statt vorher 8%) Isobutylalkoholgehalt besteht. Die obere Schicht bleibt klar, da sie ja für 25° C ungesättigt ist und nur allmählich vermischt sie sich bei längerem Stehen mit dem von der unteren Schicht ausgeschiedenem, wässrigem Isobutylalkohol.

An dieser Stelle sei noch kurz bemerkt, daß beim Zusammengeben von sich entmischenden Flüssigkeiten, diese sich stets in der Weise entmischen, daß die entstehenden Flüssigkeitsgemische — ob aus zwei oder mehreren Komponenten bestehend, ist einerlei — stets für die betreffende Temperatur gegenseitig gesättigt sind. Die „Löslichkeitskurven" sind also gleichzeitig die Sättigungskurven.

So bilden sich also z. B. beim Zusammengeben von Isobutylalkohol und Wasser bei 20° C, sobald die Sättigungsgrenze für eine Komponente überschritten ist, stets 2 Flüssigkeitspaare, von denen die eine Flüssigkeitsschicht aus Wasser mit

8% Isobutylalkohol besteht und die andere Flüssigkeitsschicht aus Isobutylalkohol mit 15,75% Wasser. Gibt man also verschiedene Mengen Isobutylalkohol und Wasser zusammen, so haben die Flüssigkeitspaare bei gleichbleibender Temperatur stets die gleiche Zusammensetzung; nur mengenmäßig sind sie verschieden. Zum Beispiel geben bei 20° C, wie durch Gleichung leicht zu errechnen ist:

Wasser	Isobutylalkohol	untere Schicht (Wasser m. 8% Isobutylalkohol	obere Schicht Isobutylalkohol mit 15,75% Wasser
g	g	g	g
25	75	11,85	88,15
50	50	44,92	55,08
75	25	77,69	32,31

Aus diesen Gewichtsteilen lassen sich leicht mit Hilfe der spezifischen Gewichte die Volumenteile berechnen.

Zur Erläuterung, wie der Trübungspunkt der Gemische bestimmt wurde, sei ein Beispiel angeführt, und durchgerechnet. Es wurde dafür die Bestimmung 7 der Tabelle 14 gewählt.

Das Bestimmungsröhrchen wurde, um jegliche Feuchtigkeit auszuschließen, im Trockenschrank getrocknet und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Ein solches Röhrchen wurde gewogen; es wog: 3, 4372 g. Nun wurde mit einer Pipette Wasser eingefüllt und erneut gewogen; es wog nunmehr: 3,8021 g. Jetzt wird Isobutylalkohol eingefüllt, das Röhrchen abgeschmolzen und das gefüllte Röhrchen zusammen mit dem abgeschmolzenen Einfülltrichterchen erneut gewogen; sie wogen: 5,2848 g.

Das Röhrchen enthält also:

  5,2848 g
— 3,8021 g
  1,4827 g Isobutylalkohol und

  3,8021 g
— 3,4372 g
  0,3649 g Wasser.

Diese Wägezahlen ergeben in Prozente umgerechnet eine Flüssigkeitsmischung, bestehend aus

80,25% Isobutylalkohol und
19,75% Wasser.

Diese Mischung hat einen Trübungspunkt von 52,8° C, welcher, wie folgt, erhalten wurde:

Das zugeschmolzene Röhrchen, in dem sich die Flüssigkeiten in zwei scharf von einander getrennte Flüssigkeitsschichten zerlegt haben, wird in den Schüttelapparat eingesetzt und im Wasserbade geschüttelt. Nun wird das Wasserbad mit einer Gasflamme langsam erwärmt. Durch die drehende Schüttelung des Röhrchens wird das Wasser des Heizbades so durcheinander gemischt, daß gleichmäßige Erwärmung gewährleistet ist. Der Inhalt des Röhrchens mischt sich zuerst mechanisch, sodaß es undurchsichtig und milchig-trübe erscheint. Beim Erwärmen hellt es sich plötzlich auf. Es ist vollkommene Lösung eingetreten. Da aber, infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Glases, die vollkommene Lösung leicht erst dann beobachtet wird, wenn die Temperatur des Wassers schon weiter gestiegen ist, so kann hierdurch leicht ein Beobachtungsfehler entstehen. Dieser wird aber vermieden, wenn jetzt umgekehrt der Punkt beobachtet wird, bei welchem sich die Flüssigkeit bei langsamer Abkühlung wieder trübt. Diese Trübung tritt so plötzlich auf, daß die Beobachtung der Temperatur mit einer Genauigkeit von 1/100° C keine Schwierigkeit macht. Bei dem angezogenen Beispiel trat die Trübung bei 52,8° C ein. Dieses ist der Trübungspunkt der Mischung. Bei den Temperaturangaben in allen Tabellen der vorliegenden Untersuchung sind stets die korrigierten Werte eingesetzt.

Der Trübungspunkt wurde also in der allgemein üblichen Weise bestimmt. Es sei aber noch die Vorschrift wörtlich angeführt welche Küster-Thiel in ihrem Lehrbuch der allgemeinen physikalischen und theoretischen Chemie, 1. Auflage, Bd. 1 (2. Abdruck) Seite 330 geben, da sie gleichzeitig erläutert, weswegen die Trübungspunkte sich nicht bei allen Mischungen gut beobachten lassen:

„Man mischt die Flüssigkeiten in geeigneten Mengen zusammen und erhitzt resp. kühlt ab, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Beobachtet man nun bei entgegengesetzter Temperaturbewegung, so sieht man, daß sich bei bestimmter Temperatur die Flüssigkeit durch ihre ganze Masse hin ganz plötzlich trübt, indem eine Scheidung in zwei Phasen erfolgt: Die Lösung von A in B trennt sich von der Lösung von B in A. Diese Scheidung läßt sich weit schärfer beobachten als das bei entgegengesetzter Temperaturbewegung eintretende Homogenwerden. Die Beobachtung ergibt also unmittelbar, welche Temperaturen und Konzentrationen zusammengehören; sie wird jedoch schwierig oder auch unmöglich, wenn die beiden sich trennenden Phasen sehr nahe gleiches Lichtbrechungsvermögen haben“.

Aus der Skizze 7 wurden für die Temperaturen 0° C, 20° C, 40° C, 60° C, 80° C, 100° C und 120° C, die sich entmischenden Flüssigkeiten durch Extrapolieren bestimmt und deren prozentuale Zusammensetzung errechnet. Die Bezeichnungen 1a, 1b; 2a 2b; 3a, 3b usw. geben an, daß die betreffenden Werte aus den Kurven 1, 2, 3 usw. der Skizze 7 extrapoliert sind und daß 1a und 1b, 2a und 2b, 3a und 3b zusammengehörige Flüssigkeitspaare sind.

Zur Erläuterung der Berechnungsweise sei ein Beispiel ausführlich angegeben. Es sei dazu das Flüssigkeitspaar Nr. 2a und 2b der Tabelle für 0° C gewählt:

Aus der Skizze VII ist zu entnehmen, daß die Kurve 2, welche die Löslichkeitskurve der Gemische von Isobutylalkohol mit 8,18% Methylalkohol enthaltenden Wasser darstellt, die Abszissenachse für 0° C in folgenden Punkten schneidet:

2a

In dem Punkte, der einem Flüssigkeitsgemisch entspricht von:
9,6% Isobutylalkohol
90,4% Wasser mit 8,18% Methylalkohol

90,4 Teile Wasser mit 8,18% Methylalkohol bestehen aus:

$$\frac{90,4 \cdot 8,18}{100} = 7,4 \text{ Teile Methylalkohol}$$

und aus:

90,4—7,4 = 83,4 Tle. Wasser

Das ganze Gemisch 2a besteht also aus:
9,6% Isobutylalkohol
83,0% Wasser
7,4% Methylalkohol

2b

In dem Punkte, der einem Flüssigkeitsgemisch entspricht von:
82,3% Isobutylalkohol
17,7% Wasser mit 8,18% Methylalkohol

17,7 Teile Wasser mit 8,18% Methylalkohol bestehen aus:

$$\frac{17,7 \cdot 18,8}{100} = 1,5 \text{ Teile Methylalkohol}$$

und aus:

17,7—1,5 = 16,2 Tle. Wasser

Das ganze Gemisch 2b besteht also aus:
82,3% Isobutylalkohol
16,2% Wasser
1,5% Methylalkohol

Auf die gleiche Weise wurden die Zahlenwerte folgender Tabellen errechnet, die in Skizze 8 graphisch dargestellt sind:

Für 0° C:

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	11,5	88,5	
1b	85,0	15,0	
2a	9,6	83,0	7,4
2b	82,3	16,2	1,5
3a	12,5	75,1	12,4
3b	79,5	17,6	2,9
4a	17,0	68,0	15,0
4b	78,5	17,5	4,0
5a	39,0	44,6	16,4
5b	71,0	21,2	7,8

Für 20° C:

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	8,2	91,8	
1b	83,5	16,5	
2a	10,0	82,5	7,5
2b	80,0	18,4	1,6
3a	14,0	73,8	12,2
3b	76,6	11,5	1,9
4a	21,5	64,3	14,2
4b	74,5	20,9	4,6

Für 40° C:

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	7,0	93,0	
1b	81,5	18,5	
2a	10,5	82,2	7,3
2b	77,7	20,5	1,8
3a	21,7	67,2	11,1
3b	73,0	23,2	3,8
4a	31,7	56,0	12,3
4b	69,5	25,0	5,5

Für 60° C

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	7,0	93,0	
1b	79,4	20,6	
2a	11,7	81,1	7,2
2b	74,0	23,9	2,1
3a	37,0	52,1	8,9
3b	67,0	28,3	4,7
4a	52,6	38,8	8,6
4b	60,0	32,8	7,2

Für 80° C:

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	7,5	92,5	
1b	76,2	23,8	
2a	18,7	74,6	6,7
2b	68,5	28,9	2,6

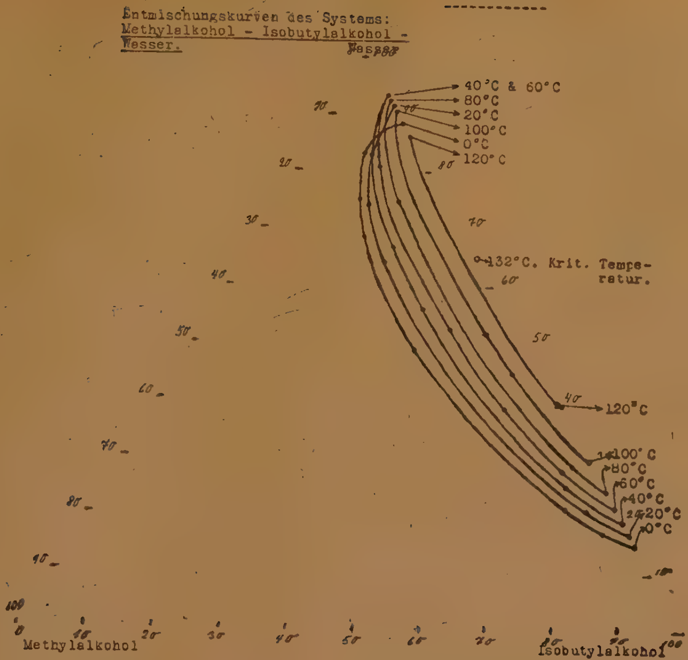
Für 100° C.

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	9,2	90,8	
1b	71,0	29,0	
2a	43,5	51,9	4,6
2b	51,0	45,0	4,0

Für 120° C.

Nr.	Isobutylalkohol Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1a	13,7	86,3	
1b	61,5	38,5	

Skizze 8.



Die zusammengehörigen Flüssigkeitspaare sind in dieser Skizze nicht eingezeichnet, um die Uebersichtlichkeit der Kurven nicht zu stören.

b) Die Löslichkeitskurven des Systems:

Tetralin — Methylalkohol — Wasser.

In derselben Weise, wie es bei dem vorhergehenden ternären System beschrieben ist, wurden auch die Zahlenwerte für das System

Tetralin — Methylalkohol — Wasser

ermittelt. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen 20 bis 25 wieder gegeben und in den Skizen 9 und 10 graphisch zur Darstellung gebracht.

Tabelle 20.

Methylalkohol, abs. — Tetralin.

Tetralin Gew. %	Methylalkohol Gew. %	Trübungspunkt °C
39,56	60,44	8,8
50,05	49,95	20,6
62,04	37,96	21,8
81,24	18,76	15,4
87,31	12,69	7,4

Tabelle 21.

Tetralin — Methylalkohol mit 0,11 Gew. % Wasser.

Tetralin Gew. %	Methylalkohol wasserhaltig Gew. %	Trübungspunkt °C
44,95	55,05	17,60
55,05	44,95	23,20
64,67	35,33	23,25
74,08	25,92	21,65
83,05	16,95	16,55
91,68	8,32	ca. — 2

Tabelle 22.

Tetralin — Methylalkohol mit 0,95 Gew. % Wasser.

Tetralin Gew. %	Methylalkohol wasserhaltig Gew. %	Trübungspunkt °C
34,34	65,66	10,75
44,86	55,14	25,75
54,96	45,04	32,20
64,67	35,33	33,95
74,01	25,99	33,50
83,00	17,00	30,25
91,65	8,35	17,60

Tabelle 23.

Tetralin — Methylalkohol mit 6,23 Gew. % Wasser.

Tetralin Gew. %	Methylalkohol wasserhaltig Gew. %	Trübungspunkt °C
17,47	82,53	15,30
23,07	76,93	36,95
33,95	66,05	60,45
54,53	45,47	76,00
73,67	26,33	80,95
91,52	8,48	73,95
95,80	4,20	55,95

Tabelle 24.

Tetralin — Methylalkohol mit 11,88 Gew. % Wasser.

Tetralin	Methylalkohol wasserhaltig	Trübungspunkt
Gew. %	Gew. %	°C
11,57	88,43	34,25
17,21	82,79	56,80
22,75	77,25	75,10
28,20	71,80	92,40
97,97	2,03	59,85

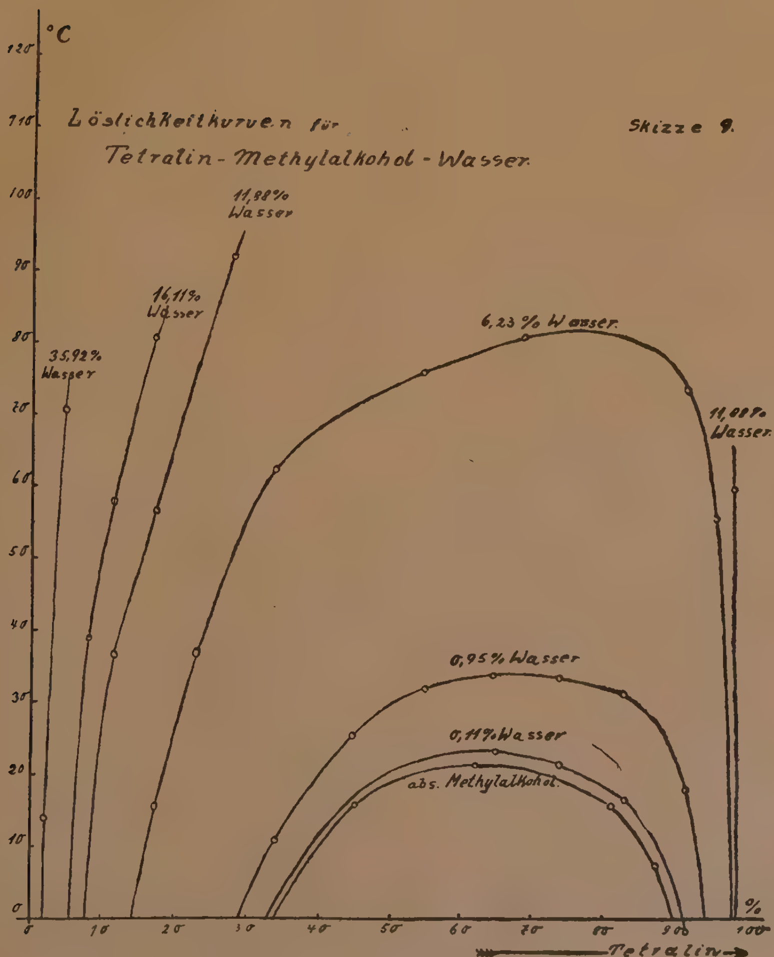


Tabelle 25.

Tetralin — Methylalkohol mit 16,11 Gew. % Wasser.

Tetralin Gew. %	Methylalkohol wasserhaltig Gew. %	Trübungspunkt °C
8,61	91,39	38,85
11,44	88,56	58,05
17,02	82,98	85,75

Aus der Skizze 9 wurden für die Temperaturen 0° C, 20° C, 40° C, 60° C und 80° C die sich entmischenden Flüssigkeitspaare durch Extrapolieren bestimmt und deren prozentuale Zusammensetzung errechnet. Die Bezeichnungen 1a, 1b; 2a, 2b; 3a, 3b usw. geben an, daß 1a und 1b, 2a und 2b, 3a und 3b usw. zusammengehörige Flüssigkeitspaare sind. Auf diese Weise wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

Für 0°C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1	2,0	35,2	62,8
2	5,5	15,2	79,3
3a	7,5	11,0	81,5
3b	98,0	0,24	1,76
4a	14,5	5,34	80,16
4b	96,5	0,22	3,28
5a	29,0	0,67	70,33
5b	94,5	0,05	5,45
6a	33,0		67,0
6b	90,0		10,0

Für 20°C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1	2,5	35,0	62,5
2	6,5	15,0	78,5
3a	9,2	10,8	80,0
3b	98,0	0,24	1,76
4a	18,5	5,08	76,42
4b	96,5	0,22	3,28
5a	40,0	0,57	59,43
5b	91,0	0,09	9,81
6a	49,0		51,0
6b	74,5		25,5

Für 40° C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1	3,5	34,7	61,8
2	9,0	14,7	76,3
3a	13,0	9,9	83,1
3b	98,0	0,24	1,76
4a	24,0	4,7	71,3
4b	96,0	0,25	3,75

Für 60° C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1	4,0	34,5	61,1
2	11,5	14,3	74,2
3a	18,0	9,7	72,3
3b	98,0	0,24	1,76
4a	35,0	4,0	61,0
4b	95,5	0,28	4,22

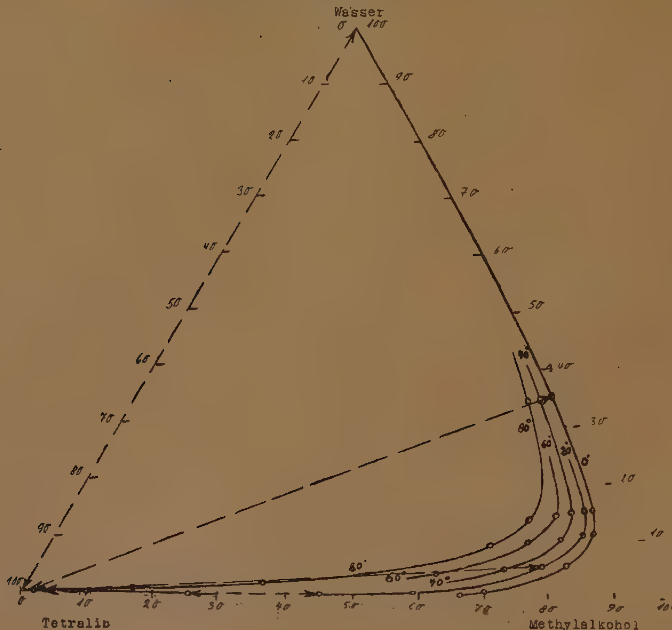
Für 80° C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Methylalkohol Gew. %
1	6,0	33,8	60,2
2	16,0	13,5	71,5
3a	24,0	9,0	67,0
3b	97,5	0,3	2,2
4a	62,0	2,4	35,6
4b	82,5	1,1	16,4

In der graphischen Darstellung (Skizze 10) obiger Zahlenwerte sind die für 20° C zusammengehörigen Flüssigkeitspaare durch gestrichelt gezeichnete Doppelpfeile gekennzeichnet.

Skizze 16.

Entmischungskurven des Systems:
Tetralin - Methylalkohol - Wasser.



←— — — —→ = Zusammengehörige Flüssigkeitspaare bei 20° C

c) Die Löslichkeitskurven des Systems:
Tetralin — Methylalkohol — Isobutylalkohol

Aus den Tabellen 32 und 33, die sich in dem letzten Teile dieser Arbeit, in dem Kapitel über die Wasserbestimmung in Methylalkohol befinden, wurden die ternären Gemische von Tetralin — Methylalkohol — Isobutylalkohol so umgerechnet, daß statt der dort angegebenen Volumenteile, die Gewichtsprozente in folgenden Tabellen eingesetzt wurden. Die Umrechnung geschah mittels der spezifischen Gewichte. Man erhält dann die Zahlenwerte für folgende Tabellen, welche in der Skizze 11 graphisch wiedergegeben sind:

Für 0° C.

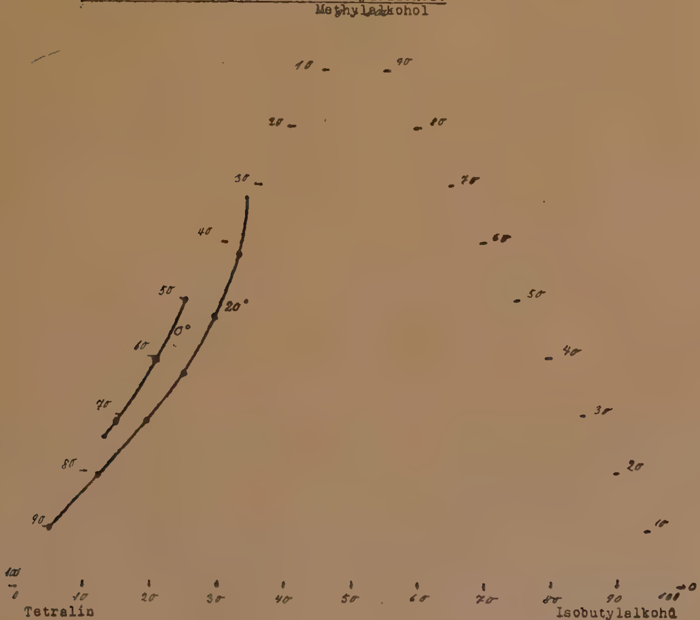
Tetralin Gew. %	Methylalkohol Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
77,94	19,48	2,58
66,64	28,56	4,80
56,34	37,56	6,10
46,99	46,99	6,02
38,35	57,53	4,22

Für 20° C.

Tetralin Gew. %	Methylalkohol Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
69,83	29,92	0,25
59,47	39,64	0,89
49,85	49,85	0,30

Skizze 11.

Entmischungskurven ds Systems:
Tetralin - Isobutylalkohol- Methylalkohol.



b) Die Löslichkeitskurve des Systems:
Tetralin — Isobutylalkohol — Wasser

Die Löslichkeitskurven dieses Systems wurden in der gleichen Weise wie bisher bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen 26 bis 28 wiedergegeben und in den Skizzen 12 und 13 graphisch zur Darstellung gebracht worden. Bei diesen Bestimmungen ist zu bemerken, daß sie keine genauen Werte für die Trübungspunkte angeben, da diese infolge des fast gleichen Lichtbrechungsvermögens der Flüssigkeitspaare kaum zu beobachten waren.

Tabelle 26.

Tetralin — Isobutylalkohol mit 7,96% Wasser.

Tetralin	Isobutylalkohol wasserhaltig	Trübungspunkt
Gew. %	Gew. %	°C
44,05	55,95	2,0
54,15	45,85	12,5
63,92	36,08	19,5
73,34	26,66	24,5
82,53	17,47	27,5
91,40	8,60	27,0
95,73	4,27	22,0

Tabelle 27.

Tetralin — Isobutylalkohol mit 10,95% Wasser.

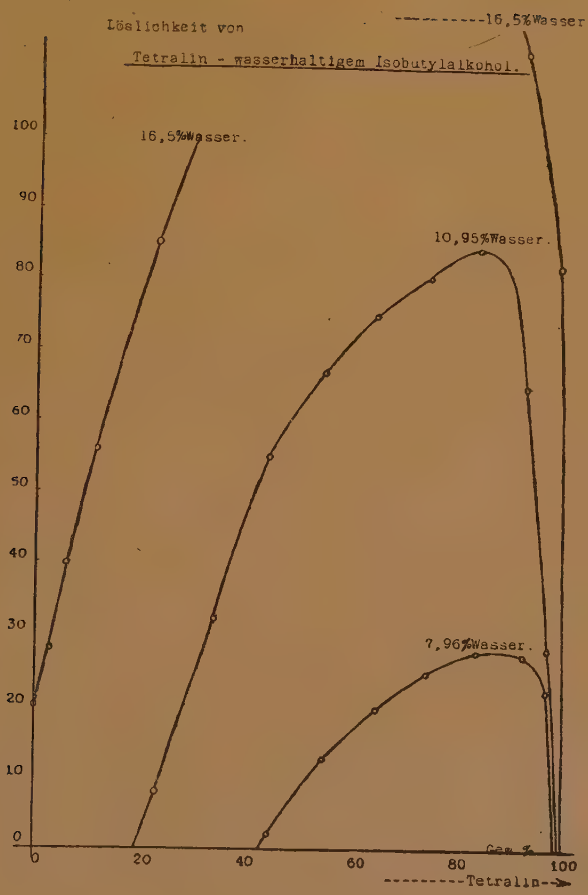
Tetralin	Isobutylalkohol wasserhaltig	Trübungspunkt
Gew. %	Gew. %	°C
22,66	77,34	8
33,44	66,56	32
43,87	56,13	55
54,20	45,80	67
63,74	36,26	75
73,23	26,77	80
82,42	17,58	84
91,34	8,66	65
95,71	4,29	28
97,86	2,14	5

Tabelle 28.

Tetralin — Isobutylalkohol mit 16,5% Wasser.

Tetralin	Isobutylalkohol wasserhaltig	Trübungspunkt
Gew. %	Gew. %	°C
0	100,00	20
2,87	97,13	28
5,60	94,40	40
11,29	88,71	56
22,37	77,63	85
91,21	8,79	112
97,82	2,18	82

Skizze 12



Aus der Skizze 12 wurden für die Temperaturen 0° C, 20° C, 40° C, 60° C, 80° C und 100° C die sich entmischenden Flüssigkeitspaare bestimmt und deren prozentuale Zusammensetzung errechnet. Die Bezeichnungen 1a, 1b; 2a, 2b; 3a, 3b usw. geben an, daß 1a und 1b, 2a und 2b, 3a und 3b usw. zusammengehörige Flüssigkeitspaare sind. Auf diese Weise wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

Für 0° C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
1b	98,7	0,2	1,1
2a	19,0	8,9	72,1
2b	98,0	0,2	1,8
3a	42,0	4,6	53,4
3b	97,5	0,2	2,3

Für 20° C.

Nr.	Tetralin Gew. %	Wasser Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
1b	98,7	0,2	1,1
2a	28,0	7,9	64,1
2b	96,7	0,4	2,9
3a	65,0	2,8	32,2
3b	95,7	0,3	4,0

Für 40° C.

1a	6,0	15,5	78,5
1b	98,3	0,3	1,4
2a	36,0	7,0	57,0
2b	94,7	0,6	4,7

Für 60° C.

1a	16,5	13,8	69,7
1b	98,6	0,3	1,7
2a	46,3	5,9	47,8
2b	92,0	0,9	7,1

Für 80° C.

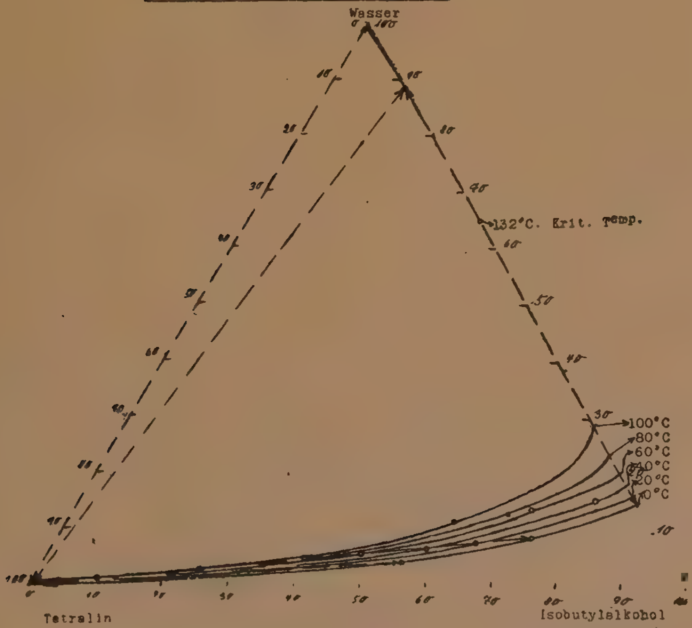
1a	20,3	13,1	66,6
1b	97,7	0,4	1,9
2a	72,3	3,0	24,7
2b	88,7	1,2	10,1

Für 100° C.

1a	29,3	11,7	59,0
1b	94,0	1,0	5,0

Skizze 13.

Entmischungskurven des Systems:
Tetralin - Isobutylalkohol - Wasser.



← — — — — → = Zusammengehörige Flüssigkeitspaare bei 20°C.

5. Das quaternäre System.

Um Klarheit über die Gemische des quaternären Systems Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol — Wasser zu erhalten, war es erforderlich, die vorhergehenden Untersuchungen der binären und ternären Gemische auszuführen. Diese Untersuchungen hatten gezeigt, daß die binären Gemische durch eine physikalische Konstante, wie das spezifische Gewicht, den Brechungsindex oder bei den sich entmischenden Flüssigkeiten durch den Trübungspunkt in ihrer Zusammensetzung eindeutig bestimmt sind.

Bei den ternären Gemischen sind zur eindeutigen Bestimmung ihrer Zusammensetzung zwei Angaben erforderlich; und zwar entweder:

das spezifische Gewicht und der Brechungsindex

oder bei den sich entmischenden Flüssigkeiten:

das spezifische Gewicht und der Trübungspunkt, oder
der Brechungsindex und der Trübungspunkt.

Die Frage ist nun, ob auch bei den quaternären Gemischen die eindeutige Bestimmung ihrer Zusammensetzung durch die oben genannten Konstanten möglich ist. Um diese Frage zu beantworten, wurden noch folgende Mischungs- und Löslichkeitsversuche von quaternären Gemischen ausgeführt und dabei von folgender Ueberlegung ausgegangen:

Von den vier Komponenten Tetralin, Isobutylalkohol, Methylalkohol und Wasser sind

Tetralin — Isobutylalkohol,
Isobutylalkohol — Methylalkohol und
Methylalkohol — Wasser

in jedem Verhältnisse miteinander mischbar. Ein jedes Gemisch kann man in gewisser Hinsicht als „einheitlichen Stoff" auffassen und mit dieser als „einheitlichen Stoff" aufgefaßten Mischung die Löslichkeitskurven mit den beiden restierenden Komponenten bestimmen und in der Form von „Lösungsdreiecken" konstruieren. Welches von den drei genannten binären

Komponentengemischen bei der weiteren Untersuchung des quaternären Systems man als „einheitlichen Stoff“ zu Grunde legt, ist im Prinzip einerlei. Aus praktischen Gründen und der Einfachheit wegen wurde das Methylalkohol-Wasser-Gemisch gewählt. Es müssen dann die Löslichkeitskurven des ternären Systems Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol über sämtliche Stufen des quaternären Systems zum Schluß in die Löslichkeitskurven des ternären Systems Tetralin — Isobutylalkohol — Wasser übergehen. Dies läßt sich graphisch auf zweierlei Weise darstellen; und zwar einmal in Form eines gleichseitigen Tetraeders und zum anderen in der Form eines dreiseitigen Prismas. Bei der ersteren Darstellungsform (Skizze 14) werden die Tetraederseiten von den Lösungsdreiecken der ternären Gemische gebildet; während bei der zweiten Darstellungsform (Skizze 15) nur die Grund- und Endfläche von den Lösungsdreiecken der beiden ternären Systeme Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol und Tetralin — Isobutylalkohol — Wasser gebildet werden. Die quaternären Gemische gleichen Trübungspunktes liegen dann bei beiden Darstellungsformen auf einer gewölbten Fläche und die Entfernung von den Tetraederecken gibt die prozentuale Zusammensetzung des betreffenden Gemisches an; während bei der zweiten Darstellungsform die Entfernung von der Grundfläche die Zusammensetzung des Methylalkohol-Wasser-Gemisches angibt und die Entfernung von den senkrechten Prismenkanten die prozentuale Zusammensetzung dieses Methylalkohol-Wasser-Gemisches mit den beiden übrigen Komponenten angeben.

In der Skizze 14 sind die Flächen gleicher Trübungspunkte für 0° C und 132° C skizziert. Die gekrümmte Fläche der Trübungspunkte für 0° C verläuft derartig, daß sie alle vier Tetraederseiten schneidet. Die Schnittlinien der Kurvenfläche für 0° C mit den Tetraederseiten bilden die Löslichkeitskurve für 0° C desjenigen ternären Systems, das durch die betreffende Tetraederseite dargestellt wird. Die Fläche der Trübungspunkte für 132° C liegt so innerhalb des Tetraeders, daß sie nur zwei Tetraederseiten schneidet, und die Tetraederkante, welche die Wasser-Isobutylalkohol-Gemische darstellt, in dem Punkte berührt, welcher der Mischung 35% Wasser — 65% Isobutylalkohol zukommt. (Mischungsverhältnis von Isobutylalkohol und Wasser, bei welchem die kritische Lösungstemperatur liegt.)

Uebersichtlicher als diese Darstellungsart ist diejenige in der Form des dreiseitigen Prismas, wie es in der Skizze 15 gezeichnet ist. Aus dieser Darstellung kann man sich auch leicht vorstellen, daß die spezifischen Gewichte und die Brechungs-

indices Flächen bilden, welche so gekrümmt sind, daß sie die Grund- und Endfläche des Prismas in der Weise schneiden, daß die Schnittlinien die Kurven der spezifischen Gewichte und der Brechungsindices der beiden ternären Systeme Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol und Tetralin — Isobutylalkohol — Wasser darstellen.

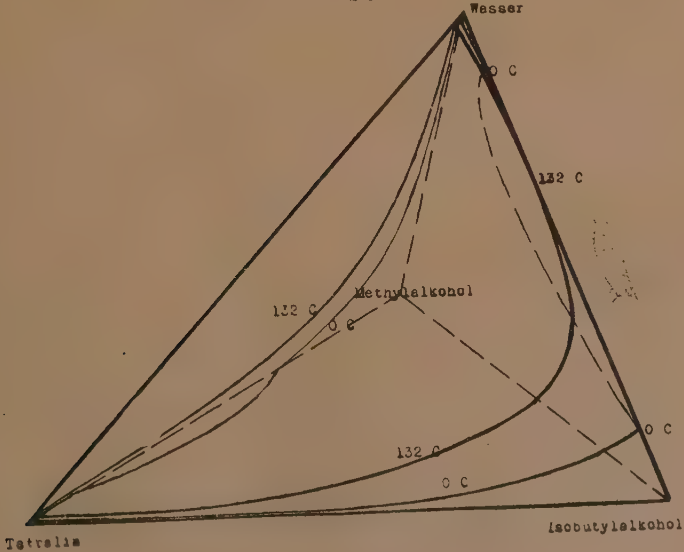
Als Stichproben wurden von verschiedenen sich entmischenden Flüssigkeiten des quaternären Systems die spezifischen Gewichte und die Brechungsindices bestimmt, die ausnahmslos die Richtigkeit dieser Ueberlegung bestätigten. Weitere Bestimmungen, die den genauen Verlauf dieser Flächen festlegen würden, wurden nicht gemacht, da dies von geringer Bedeutung sein würde.

Der Verlauf der Löslichkeitsflächen für die einzelnen Temperaturen ist derart, daß sie schalenförmig gelagert sind, sich jedoch an der wasserreichen Seite fächerartig überschneiden entsprechend den Löslichkeitskurven von Methylalkohol — Isobutylalkohol — Wasser in Skizze 8. Aus der Zeichnung 15 — dreiseitiges Prisma — ersieht man deutlich, wenn man sich die Kurvenflächen der spezifischen Gewichte und der Brechungsindices hinzudenkt, daß die sich entmischenden, quaternäen Gemische durch die d r e i physikalischen Konstanten:

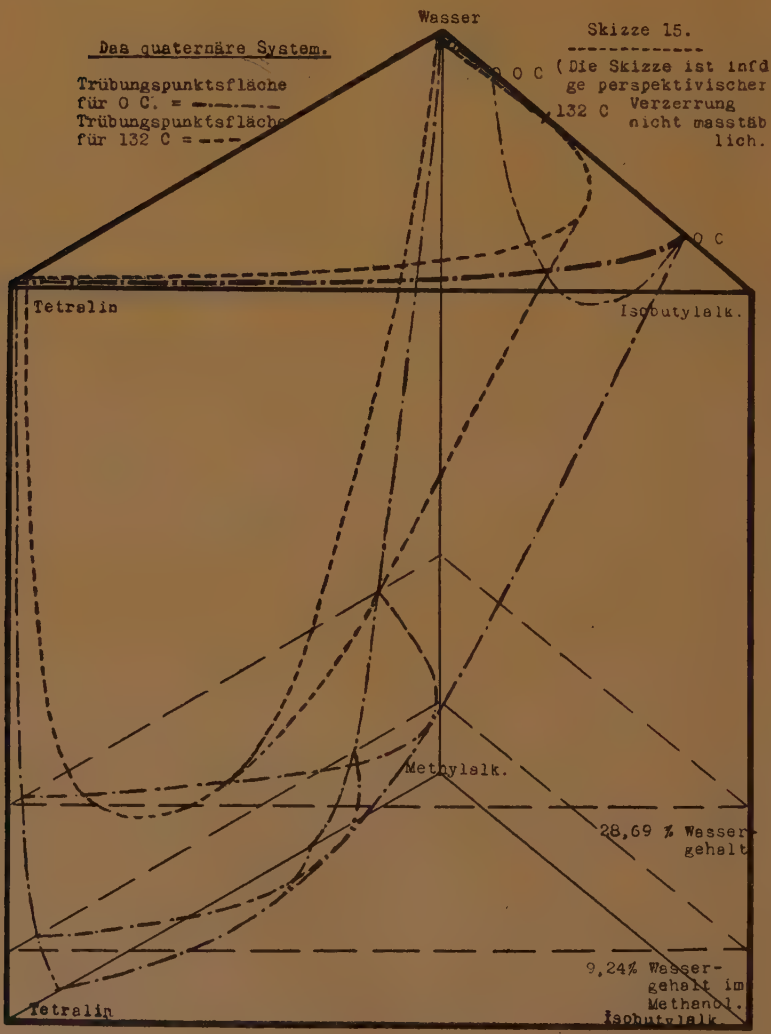
Skizze 14.

Tetralin - Isobutylalkohol - Methylalkohol - Wasser.

Kurvenflächen der Trübungspunkte für 0 C und 132 C.



den Trübungspunkt, das spezifische Gewicht und den Brechungsindex eindeutig bestimmt sind. Denn die Kurvenflächen der spezifischen Gewichte und diejenigen der Brechungsindices schneiden sich in kurvenförmigen Linien, welche die quaternären Mischungen von gleichem spezifischem Gewichte und gleichem Brechungswerte angeben. Diese Kurven werden dann von den Trübungspunktflächen geschnitten, wodurch die Mischung genau bestimmt ist.



Die räumliche Darstellungsart des Trübungspunktes des quaternären Systems hat trotz seiner Vorzüge immerhin etwas Unübersichtliches; und es ist deswegen praktisch, statt der räumlichen Darstellungsform die senkrechte Projektion zu benutzen. Dies gilt namentlich für die an zweiter Stelle angegebene räumliche Darstellungsform des dreiseitigen Prismas. Projiziere ich dieses Prisma senkrecht von oben nach unten, so erhalte ich die Skizze 16 in Form eines Lösungsdreieckes. Natürlich müßte man für jede Temperatur ein besonderes Dreieck konstruieren. Die Skizze 16 gibt die Löslichkeitskurven der quaternären Gemische bei 0° C wieder. Man sieht deutlich, wie die Kurven des Systems Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol dadurch daß der Methylalkohol durch solchen mit allmählich steigendem Wassergehalte und schließlich durch reines Wasser ersetzt wird, allmählich in die Kurven des Systems Tetralin — Isobutylalkohol — Wasser übergehen. Diese beiden ternären Systeme bilden ja auch die Grenzfälle des quaternären Systems.

Die Zahlenwerte für die in der Skizze 16 eingezeichneten Kurven sind in den Tabellen 29 bis 31 enthalten. Sie wurden in der Weise gefunden, daß gewogene Mischungen von Tetralin und dem betreffenden wasserhaltigen Methylalkohol mit Isobutylalkohol „titriert" wurde. (Näheres über die Art der „Titration" siehe in dem letzten Teile dieser Arbeit über die Wasserbestimmung in Methylalkohol.) Der Fehler, der dabei dadurch entsteht, daß, wenn ich die Flüssigkeiten von 20° C mische und mit Isobutylalkohol von 20° C „titriere", und den Trübungspunkt zum Beispiel für 0° C bestimme, die einzelnen Komponenten verschiedenen kubischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen ist so gering, daß er vernachlässigt werden kann. Die bei der „Titration" verbrauchte Menge (ccm) Isobutylalkohol wurde dann mit Hilfe des spezifischen Gewichtes in Gewichtsprozente umgerechnet. (Die Tabelle 29 befindet sich noch ohne auf Gewichtsprozente umgerechnet zu sein, in dem letzten Teile dieser Arbeit über die Wasserbestimmung in Methylalkohol als Tabelle 33 wieder gegeben.) Als Berechnungsbeispiel für die letzteren Bestimmungen, sei die erste Bestimmung der Tabelle 29 erläutert und durchgerechnet: In einem Erlenmeyerkolben, wie er in der Skizze schematisch gezeichnet ist, wurden

10 ccm Methylalkohol und

90 ccm Tetralin — beide von 20° C — gegeben.

Sie wurden außerdem durch Differenzwägung gewichtsmäßig bestimmt. Es waren danach:

7,9 g Methylalkohol mit 0,94% Wassergehalt und

87,3 g Tetralin.

Dies Gemisch wurde mit Isobutylalkohol von 20° C titriert; es wurden, um klare Mischung bei 0° C zu erhalten:

3,20 ccm Isobutylalkohol verbraucht.

Die klare Mischung enthält also 7,9 g Methylalkohol
87,3 g Tetralin
3,20 . 0,8024 = 2,57 g Isobutylalkohol

Das sind umgerechnet:

9,10 Gew. % Methylalkohol
89,27 Gew. % Tetralin
2,63 Gew. % Isobutylalkohol

Tabelle 29.

Bei 0° C mischen sich gerade (errechnet aus Tabelle 33):

Methylalkohol mit 0,94 % Wasser Gew. %	Tetralin Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
8,10	89,27	2,63
16,08	78,71	5,21
24,09	68,80	7,11
32,24	59,20	8,56
41,13	50,34	8,53
51,06	41,66	7,28

Tabelle 30.

Bei 0° C mischen sich gerade:

Methylalkohol mit 9,24 % Wasser Gew. %	Tetralin Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
9,98	78,19	11,83
19,66	59,41	20,93
34,70	40,42	24,88
65,73	24,51	9,76

Tabelle 31.

Bei 0° C mischen sich gerade:

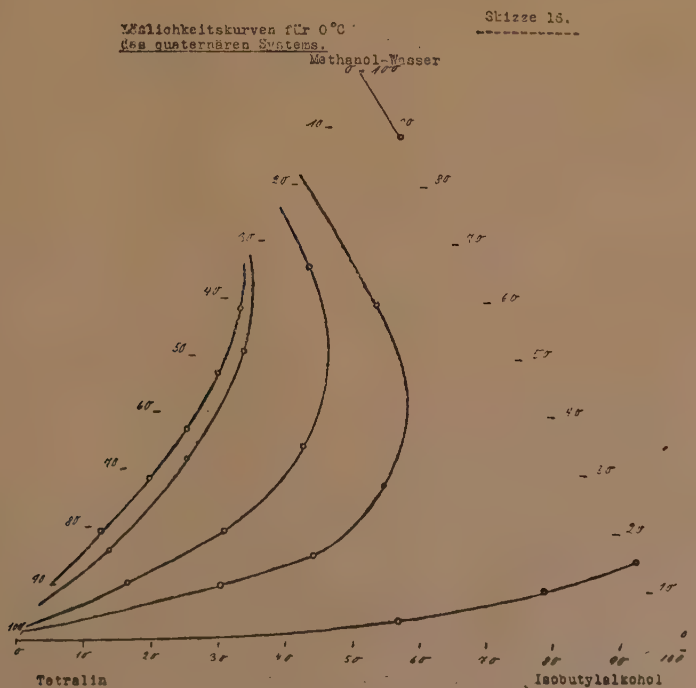
Methylalkohol m. 28,69 % Wasser Gew. %	Tetralin Gew. %	Isobutylalkohol Gew. %
6,21	47,48	36,31
10,33	64,73	24,94
31,17	31,17	40,92
59,68	16,85	23,47

6. Die Wasserbestimmung in Methylalkohol.

Wie aus den vorhergehenden Untersuchungen hervorgeht, werden in dem System Tetralin — Methylalkohol — Wasser die Trübungspunktkurven durch Hinzufügen von Isobutylalkohol stark herabgesetzt. Das ist besonders deutlich zu erkennen, wenn man die Skizzen 9 und 17 vergleicht.

Man könnte beim Vergleichen dieser beiden Darstellungen fast sagen, daß der Isobutylalkohol die gleiche Rolle spiele, wie die Temperatur: In dem einen Falle bewirkt die Temperatursteigerung, in dem anderen Falle die Zugabe von Isobutylalkohol die gegenseitige, klare Lösung der Komponenten.

Schon früher (zuerst Crismer) wurden die Differenzen der Trübungspunkte von Methylalkohol und wasserhaltigem



Methylalkohol mit einem bei gewöhnlicher Temperatur nicht mischbaren Stoffe zur Bestimmung des Wassergehaltes des Methylalkoholes benutzt.

Crismer (Bulletin acad. royal belge, (3) 30, (1895) 97; Bulletin Societe' chim. belge 18 (1904) 18; 20 (1906) 294 benutzte zur Reinheitsbestimmung von Alkohol Ligroin.

M. Rising und J. Hicks (Journal Amer. Soc. 48, (1926) 1929 verwenden Ligroin (Sdp. 50°—55° C) und n-Hexan; andere Forscher schlagen für diesen Zweck Gasolin (Crismer) oder Petroleum (Peters, Zeitschrift für angew. Chemie Bd. 40 (1927) 36, 1011) vor. Neuerdings verwenden Jones und Amstell (Journ. Chem. Soc. 1930, S. 1316) Cyklohexan.

Diese Methoden sind natürlich genau; haben aber den Nachteil daß sie infolge der Flüchtigkeit der Stoffe nur sehr begrenzt anwendbar und leicht durch Verdampfungsverluste zu ungenauen Bestimmungen führen. Auch wenn man Tetralin als Agens zur Erzeugung des Trübungspunktes anwendet, ist noch nicht viel geholfen, da man ja nicht über den Siedepunkt des Methylalkoholes hinausgehen kann. Wie schon oben ausgeführt, vermag aber die Zugabe von Isobutylalkohol (selbstverständlich sind auch noch andere Stoffe als „Lösungsvermittler" verwendbar) an die Stelle der Temperatursteigerung zu treten. Die zur Lösung der Komponenten verbrauchte Menge Isobutylalkohol entspricht dann dem Wassergehalte des Methylalkoholes. Die Vorteile dieser neuen Methode liegen darin daß keine Erwärmung notwendig ist, Verdampfungsverluste also ausgeschlossen sind; daß sich die Methode für Methylalkohol mit den geringsten Wassergehalten bis zu sehr hohen eignet; daß sie sehr genau und ohne besondere Hilfsmittel schnell und bequem auszuführen ist.

In der vorliegenden Untersuchung war bisher aus den zu Anfang dieser Arbeit angegebenen Gründen stets mit Gewichtsprozenten gearbeitet und gerechnet worden. Da es sich bei der Wasserbestimmungsmethode nur noch darum handelt, die Menge des verbrauchten Isobutylalkoholes zu bestimmen, kann man diese durch Abmessung bestimmen. Das bedeutet eine wesentliche Vereinfachung und Arbeitserleichterung.

Um über die physikalischen Grundlagen der Wasserbestimmungsmethode Klarheit zu erhalten, wurden folgende Versuchsbestimmungen ausgeführt. Es wurden die zur gegenseitigen Lösung der verschiedenen Tetralin-Methylalkohol-Gemische und der Tetralin-Gemische mit wasserhaltigem Methylalkohol erforderlichen Isobutylalkoholmengen in der Weise bestimmt daß zu einem eingemessenen Tetralin-Methylalkohol-Ge-

misch soviel Isobutylalkohol aus einer Bürette zugegeben wurde, daß gerade Mischung der Komponenten eintrat. Die gefundenen Werte sind in den Tabellen 32 und 33 enthalten und in der Skizze 17 graphisch wiedergegeben. Die Bestimmungen sind für 20° C, 10° C und 0° C ausgeführt worden.

Es konnte dabei gleichzeitig festgestellt werden, daß es bei der Wasserbestimmung — im Gegensatz zu der bisher für diese Arbeit angewendeten Form der Beobachtung des Trübungspunktes bei fallender Temperatur — praktischer ist, das Klarwerden (den Aufhellungspunkt) des Gemisches bei langsamer Erwärmung zu beobachten. Eine Differenz zwischen Trübungs- und Aufhellungspunkt, wie es von anderer Seite bisweilen behauptet wird, konnte in keinem Falle bemerkt werden.

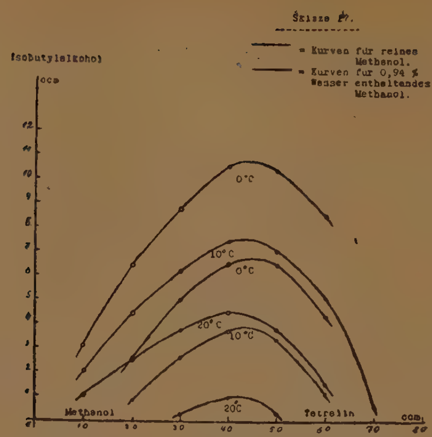
Tabelle 32.

Methylalkohol ccm	Tetralin ccm	Verbrauch an Isobutylalkohol 20 ° C ccm	Diff. ccm	10 ° C ccm	Diff. ccm	0 ° C ccm	Sichtbarkeit v. Trübungs- bezw. Aufhellungspunkt.
20	80	gemischt		0,85	1,80	2,65	zieml. gut
30	70	0,25	2,40	2,65	2,40	5,05	gut
40	60	0,90	2,80	3,70	2,80	6,50	Opaleszenz
50	50	0,30	3,10	3,40	3,10	6,40	sehr gut
60	40	gemischt		1,15	3,15	4,30	sehr gut

Tabelle 33

Methylalkohol m. 0,94 % Wassergehalt ccm	Tetralin ccm	Verbrauch an Isobutylalkohol 20 ° C ccm	Diff. ccm	10 ° C ccm	Diff. ccm	0 ° C ccm	Sichtbarkeit v. Trübungs- bezw. Aufhellungspunkt
10	90	1,05	1,10	2,10	1,10	3,20	zieml. gut
20	80	2,60	1,90	4,50	1,90	6,40	zieml. gut
30	70	3,75	2,50	6,25	2,50	8,75	gut
40	60	4,50	3,00	7,50	3,00	10,50	Opaleszenz
50	50	3,75	3,25	7,00	3,25	10,25	sehr gut
60	40	1,65	3,30	5,15	3,30	8,45	sehr gut
70	30	gemischt		0,55			gut

Theoretisch wäre es auch nicht wahrscheinlich, da es ja dann eine Uebersättigung bei der Lösung von Flüssigkeit in Flüssigkeit geben müßte. Gleichzeitig — wie es ja auch nicht anders zu erwarten war — stellte es sich heraus, daß die Trübungs- bezw. Aufhellungspunkte der Gemische, je nach dem Mischungsverhältnisse von Tetralin zu Methylalkohol, verschieden gut zu sehen war.

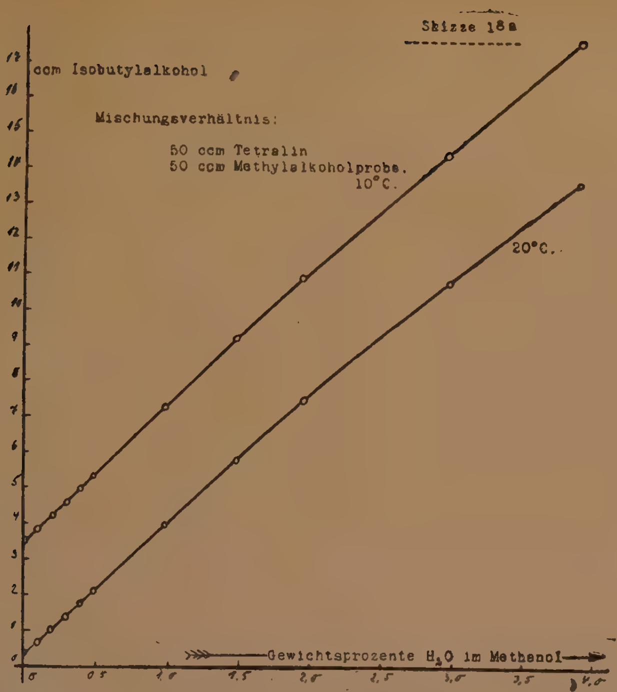


Die kritische Lösungstemperatur von Methylalkohol und Tetralin liegt ungefähr bei einem Mischungsverhältnis von 40 Volumenteilen Methylalkohol und 60 Volumenteilen Tetralin. Da bei der kritischen Lösungstemperatur häufig Opaleszenz auftritt, ist der Trübungspunkt an dieser Stelle nicht immer scharf zu beobachten. Die am schärfsten zu beobachtenden Trübungspunkte liegen bei den darauffolgenden methylalkoholreicheren Gemischen mit 45 bis 60 Volumenteilen Methylalkohol. Aus praktischen Gründen wurde dann zur Ausführung der Wasserbestimmung das Verhältnis von

50 ccm Methylalkohol zu 50 ccm Tetralin

benutzt. Es eignet sich auch noch deswegen besonders gut, weil man bei den Temperaturen 10° C und 20° C arbeiten kann und weil bei diesem Mischungsverhältnis die Differenz des Verbrauches an Isobutylalkohol pro 10° C Temperaturgefälle recht groß ist (ca. 3 ccm).

Um den Mehrverbrauch an Isobutylalkohol bei den Tetralinmischungen mit wasserhaltigem Methylalkohol, gegenüber denjenigen mit absolutem Methylalkohol festzustellen, wurden Mischungen von Methylalkohol und Wasser durch Wägung der Komponenten hergestellt, und mit Tetralin im Verhältnis 50 ccm : 50 ccm gemischt und dann bis zur klaren Lösung bei 20° C und 10° C mit Isobutylalkohol titriert. Die Bestimmungsergebnisse sind in der Tabelle 34 zusammengestellt und in der Skizze 18 a und b graphisch wiedergegeben. Die letzteren zeigen, daß die Kurve für den Isobutylalkoholverbrauch bei Methylalkohol mit 0—2% Wassergehalt praktisch einer Geraden gleichzusetzen ist, d. h. der Verbrauch an Isobutylalkohol steigt in diesem Intervall praktisch proportional mit dem Was=



sergehalt. Bei mehr als 2% Wassergehalt macht sich die Krümmung der Kurve dadurch bemerkbar, daß der Verbrauch an Isobutylalkohol nicht mehr genau proportional mit dem Wassergehalte zunimmt, sondern langsamer. Da der Mehrverbrauch an Isobutylalkohol pro 1% Wassergehalt des Methylalkohols 3,71 ccm (siehe weiter unten) ausmacht und 0,05 Kubikzentimeter bequem abzulesen sind, so kann die Bestimmung des Wassers leicht mit einer Genauigkeit von Bruchteilen von zehntel Prozenten ausgeführt werden. Dies gilt in dem Intervall von 0—2% Wassergehalt; darüber hinaus müßte man eine „Eichkurve" zu Hilfe nehmen. Mit dieser lassen sich sehr genaue Werte erzielen. Um aber von einer solchen „Eichkurve" unabhängig zu sein, kann man auch den Methylalkohol, welcher einen höheren Wassergehalt als 2% aufweist, mit absolutem Methylalkohol soweit verdünnen, daß der Wassergehalt des resultierenden Methylalkohols in das Intervall von 0—2% fällt. Es ist natürlich nach Gewichtsprozenten zu verdünnen, um den Einfluß der Kontraktion auszuschalten. Diese Mischung wird dann titriert und der Wassergehalt entsprechend dem Verdünnungsverhältnis berechnet.

Tabelle 34.

Mischungsverhältnis:

50 ccm Tetralin; 50 ccm Methylalkohol mit verschiedenen Wassergehalten.

Gew. % Wasser im Methylalkohol	Verbrauch an Isobutylalkohol 20° C	10° C	Differenz/10°
	ccm	ccm	ccm
0 (wasserfrei)	0,30	3,40	3,10
0,12	0,70	3,85	3,15
0,21	1,05	4,25	3,20
0,31	1,40	4,60	3,20
0,41	1,80	5,00	3,20
0,48	2,05	5,35	3,30
0,98	3,95	7,25	3,30
1,53	5,95	9,35	3,40
1,95	7,55	11,15	3,60
2,96	10,70	14,40	3,70
3,90	13,55	17,55	4,00
4,80	16,40	20,40	4,00
9,24	28,45	33,30	4,85
16,83	45,50	51,05	5,55
28,69	65,20	72,30	7,10
50,22	87,80	98,90	11,10

Daß man in praxi die Isobutylalkoholkurve im Intervall von 0—2% Wassergehalt als Gerade ansprechen darf, ergibt sich außer aus der schon erwähnten graphischen Darstellung noch einwandfreier aus der Gegenüberstellung der Versuchszahlen der Tabelle 22 mit den errechneten Zahlen; dies ist in Tabelle 35 zu sehen. Die errechneten Zahlen wurden aus der Differenz des Isobutylalkoholverbrauches für Methylalkohol mit 1,95% Wassergehalt und für absoluten Methylalkohol erhalten nach folgender Gleichung:

$$\frac{7,55 - 0,30}{19,50} = 0,371$$

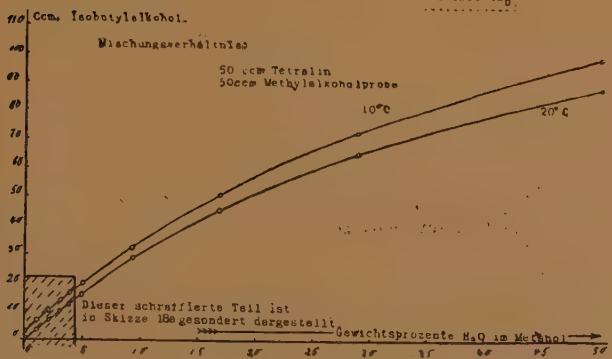
d. h. 0,371 ccm Mehrverbrauch an Isobutylalkohol entsprechen 0,10% Wassergehalt des Methylalkohols.

Tabelle 35.

Mischungsverhältnis:
50 ccm Tetralin; 50 ccm wasserhaltiger Methylalkohol.

Wassergehalt des Methylalkohols Gew. %	Verbrauch an Isobutylalkohol bei 20° C	
	Versuchswerte ccm	Errechnete Zahlen ccm
0,12	0,70	0,75
0,21	1,05	1,08
0,31	1,40	1,45
0,41	1,80	1,82
0,48	2,05	2,08
0,98	3,95	3,94
1,53	5,95	5,98
1,95	7,55	7,55

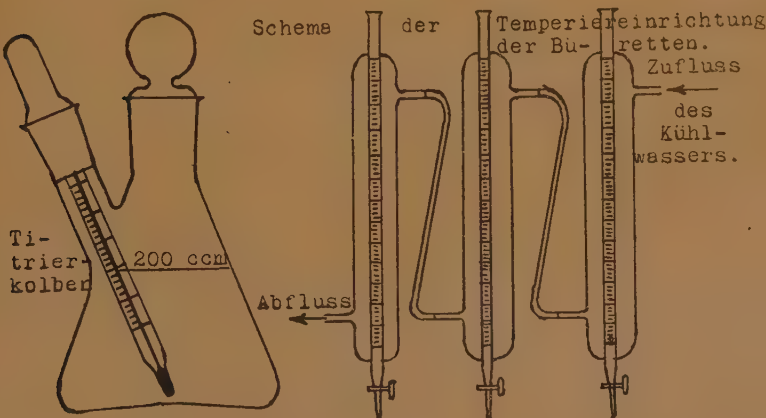
Skizze 18b.



Die Ausführung der Wasserbestimmung.

Die Wasserbestimmung in Methylalkohol gestaltet sich nun folgendermaßen:

1. 50 ccm absoluter Methylalkohol werden mit 50 ccm Tetralin vermischt und mit Isobutylalkohol titriert bis zur klaren Lösung bei 20° C. Die Titration geschieht am zweckmäßigsten in einem Erlenmeyerkolben, in welchem seitlich ein in 0,1° C geteiltes Thermometer mit Normalschliff eingesetzt ist. (S. Skizze)



Die Aufhellung (Eintritt der klaren Lösung) des Gemisches läßt sich bei leichtem Schütteln des Kolbens gut beobachten, da man durch kurzes Eintauchen des Kolbens in ein etwas kälter als 20° C zeigendes Wasserbad die Mischung leicht temperieren kann. Methylalkohol, Tetralin und Isobutylalkohol brauchen keine genaue Temperatur von 20° C zu haben, wohl aber müssen sie untereinander die genau gleiche Temperatur zeigen. Diese genau gleiche Temperatur ist leicht dadurch zu erreichen, daß man drei Büretten, in denen die 3 Komponenten — Tetralin, Isobutylalkohol und der zu untersuchende Methylalkohol — enthalten sind, mit Kühlmänteln von Liebigschen

Kühlern umgibt und durch alle drei Kühler — hintereinandergeschaltet — das gleiche Temperierwasser hindurchlaufen läßt.

Der Verbrauch an Isobutylalkohol sei: a ccm.

2. Dem absoluten Methylalkohol wird Wasser — beide eingewogen — zugesetzt, sodaß er ungefähr 2% Wassergehalt aufweist. Dieser wasserhaltige Methylalkohol wird dann im Verhältnis 50 ccm : 50 ccm mit Tetralin gemischt und mit Isobutylalkohol wie unter 1. angegeben, titriert.

Der Verbrauch an Isobutylalkohol sei: b ccm.

Die Differenz b—a ergibt den Verbrauch für den eingewogenen Wassergehalt an.

$$\frac{b-a}{\text{Wassereinwage}}$$

ergibt demnach den Isobutylalkoholverbrauch pro 1% Wassergehalt.

3. Nun wird die zu untersuchende Probe Methylalkohol mit Tetralin im Verhältnis 50 ccm : 50 ccm gemischt und bei 20° C wie unter 1. angegeben mit Isobutylalkohol titriert.

Der Verbrauch an Isobutylalkohol sei: c ccm.

Der Wassergehalt x der Probe ist dann:

$$x = \frac{2\,(c-a)}{b-a}$$

ausgedrückt in Gewichtsprozenten. Bei nicht genauer Einwage von genau 2% Wassergehalt ist in dem obigen Ausdruck statt der Zahl 2 die Zahl des eingewogenen Wassergehaltes zu setzen.

Berechnungsbeispiel. Es sei:

a = 0,30 ccm Isobutylalkohol
b = 7,65 ccm Isobutylalkohol
c = 6,35 ccm Isobutylalkohol

Dann ist der Wassergehalt der zu untersuchenden Methylalkoholprobe:

$$x = \frac{2\,(c-a)}{b-a} = \frac{2\,(6{,}35-0{,}30)}{7{,}65-0{,}30}$$

$$= \frac{2 \cdot 6{,}05}{7{,}35}$$

$$= 1{,}65 \text{ Gew. \% Wasser}$$

Da es praktisch schwierig ist, beim Titrieren die Temperatur von genau 20° C einzuhalten, so kann man in folgender Weise vorgehen:

Man bestimmt zunächst durch Titration den Verbrauch an Isobutylalkohol und bestimmt dann für diese zugegebene Menge Isobutylalkohol die genaue Aufhellungstemperatur. Das Gleiche macht man für ungefähr 10° C. Da der Mehrverbrauch an Isobutylalkohol pro 1° C fallender Temperatur gleichmäßig wächst — wie aus der Kolumne „Differenz /10°“ der letzten Tabellen hervorgeht —, so läßt sich aus den Verbrauchszahlen und den beiden ermittelten Aufhellungstemperaturen der Isobutylalkoholverbrauch bei genau 20° C berechnen.

Beispiel:

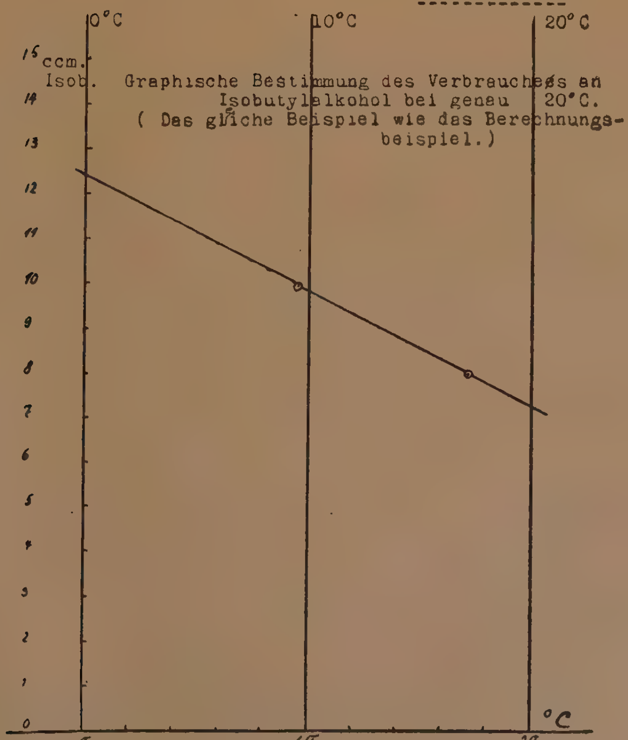
Verbrauch an Isobutylalkohol bei 17,2° C = 8,00 ccm
Verbrauch an Isobutylalkohol bei 9,6° C = 9,95 ccm

Das macht:

9,95 — 8,00 = 1,95 ccm Isobutylalkohol Mehrverbrauch für 7,6° C Temperaturgefälle.

oder: 0,72 ccm Isobutylalkohol für 2,8° C (Differenz von 20° C und 17,2° C)

Skizze 19.



Somit würden bei genau 20° C verbraucht werden:

8,00 — 0,72 = 7,28 ccm Isobutylalkohol.

Statt der Berechnung des Isobutylalkoholverbrauches bei genau 20° C, ist es ebenso bequem, diesen Verbrauch auf graphischem Wege zu ermitteln. (Siehe Skizze 19). Bei dieser Art der Verbrauchsermittelung hat man noch ein bequemes Mittel an der Hand, die Richtigkeit der Bestimmung zu kontrollieren. Bestimmt man nämlich den Verbrauch an Isobutylalkohol bei drei Temperaturen, und trägt die gefundenen Zahlenwerte graphisch auf, so müssen bei richtiger Titration alle drei Zahlenwerte auf einer Geraden liegen.

Es folgen nun noch einige Beleganalysen. Der Wassergehalt war von dritter Seite eingewogen worden und dem Verfasser bei Ausführung der Bestimmung unbekannt.

Probe Nr.	Verdünnung der Probe mit. abs. Methylalkohol (durch Wägung)	Wassergehalt der Probe (eingewogen) Gew. %	Verbrauch an Isobutylalkohol bei 20° C. [Mittel aus 2 Best.] Gew. %	Wassergehalt der verdünnten Probe. (Gefundene Werte) Gew. %	Wassergehalt der Probe. (Gefundene Werte) Gew. %
1	——	0,79	3,10	——	0,75
2	1:2,02	3,14	5,95	1,52	3,07
3	——	0,19	1,05	——	0,20
4	1:2,95	4,02	5,45	1,37	4,09
5	——	1,28	4,85	——	1,22
6	——	1,63	6,45	——	1,65
7	1:8,23	13,85	6,60	1,69	13,94
8	1:12,04	21,32	6,85	1,76	21,21
9	1:13,87	23,58	6,65	1,71	23,69
10	1:6,40	9,46	5,85	1,49	9,55

7. Zusammenfassung.

Das quaternäre System Tetralin — Isobutylalkohol — Methylalkohol — Wasser ist nur begrenzt mischbar und trennt sich bei einer gewissen Temperatur in zwei Flüssigkeitsschichten. Um die gegenseitige Löslichkeit festzustellen, wurden die Entmischungstemperaturen bestimmt; und um die Zusammensetzung der entstehenden Flüssigkeitsschichten und deren Verhalten zu klären, wurden die spezifischen Gewichte, die Brechungswerte und die Temperaturen der gegenseitigen Mischbarkeit von allen binären und ternären Gemischen der vier Komponenten, die möglich und denkbar sind, bestimmt. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde die gegenseitige Löslichkeit des quaternären Systems in Abhängigkeit von der Temperatur abgeleitet und kurvenmäßig graphisch dargestellt. Es ergab sich dabei, daß das quaternäre System in seiner Zusammensetzung durch folgende drei physikalische Konstanten: Spezifisches Gewicht, Brechungsindex und Trübungspunkt eindeutig bestimmt ist.

Auf Grund dieser allgemeinen Untersuchung wurde eine Wasserbestimmungsmethode in Methylalkohol ausgearbeitet, welche darauf beruht, daß wasserhaltiger Methylalkohol und Tetralin, die nur begrenzt mischbar sind, durch Zugabe von Isobutylalkohol vollkommen gelöst werden. Die Menge des zur Lösung erforderlichen Isobutylalkohols kann als Maß für den Wassergehalt des Methylalkohols benutzt werden. Die Methode ist sehr genau und ohne besondere Hilfsmittel leicht und schnell auszuführen.

